

11 Numéro de publication:

0 048 186
A2

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 81401035.1

22 Date de dépôt: 26.06.81

51 Int. Cl.³: **C 07 D 213/64**
C 07 D 209/48, C 07 C 69/743
C 07 C 121/75, C 07 D 233/72
C 07 D 307/42, A 23 K 1/16
A 61 K 31/22, A 01 N 53/00

30 Priorité: 02.07.80 FR 8014722

43 Date de publication de la demande:
24.03.82 Bulletin 82/12

84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Demandeur: **ROUSSEL-UCLAF**
35, boulevard des Invalides
F-75007 Paris(FR)

72 Inventeur: **Martel, Jacques**
15, rue Douvillez
F-93140-Bondy(FR)

72 Inventeur: **Tessier, Jean**
30, rue Jean Moulin
F-94300-Vincennes(FR)

72 Inventeur: **Teche, André**
15, rue Godot de Mauroy
F-75009-Paris(FR)

74 Mandataire: **Tonnellier, Marie-José**
ROUSSEL-UCLAF 111, route de Noisy Boite Postale no.9
F-93230 Romainville(FR)

54 Nouveaux dérivés de l'acide cyclopropane carboxylique, leur préparation, leur application à la lutte contre les parasites des végétaux, des animaux et des locaux, les compositions les renfermant et les nouveaux intermédiaires obtenus.

57 Nouveaux dérivés de l'acide cyclopropane carboxylique, leur préparation, leur application à la lutte contre les parasites des végétaux, des animaux et des locaux, les compositions les renfermant et les nouveaux intermédiaires obtenus.

L'invention concerne les composés (I')



où la double liaison est E ou Z, A' est un reste d'alcool et R est un alcoyl (C₁-C₁₈) substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels identiques ou différents ou un aryl (C₆-C₁₄) ou un hétérocycle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels identiques ou différents.

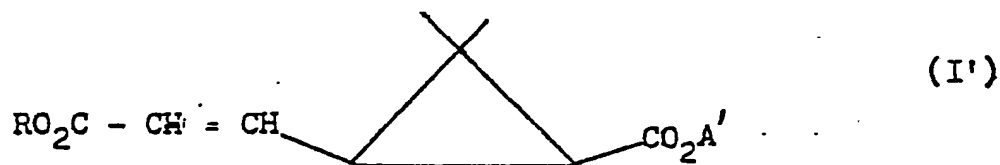
L'invention concerne également la préparation des composés (I'), leur application à la lutte contre les parasites des végétaux, des animaux et des locaux, les compositions les renfermant et les nouveaux intermédiaires obtenus.

BEST AVAILABLE COPY

Nouveaux dérivés de l'acide cyclopropane carboxylique,
leur préparation, leur application à la lutte contre les
parasites des végétaux, des animaux et des locaux,
les compositions les renfermant et les nouveaux intermédiaires
 5 obtenus.

La présente invention concerne de nouveaux dérivés de
 l'acide cyclopropane carboxylique, leur préparation, leur
 application à la lutte contre les parasites des végétaux, des
 animaux et des locaux, les compositions les renfermant et les
 10 nouveaux intermédiaires obtenus.

L'invention a pour objet sous toutes les formes iso-
 mères possibles ou sous forme de mélanges, les composés de for-
 mule (I')

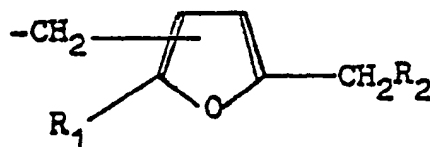


15 dans laquelle A' représente

- soit un radical alcoyle renfermant de 1 à 18 atomes de car-
bone,
- soit un radical benzyle éventuellement substitué par un ou
plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par les
20 radicaux alcoyles comportant de 1 à 4 atomes de carbone, les

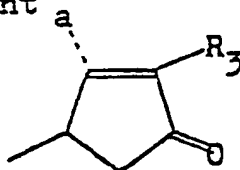
- radicaux alcényles comportant de 2 à 6 atomes de carbone, les radicaux alcényloxy comportant de 2 à 6 atomes de carbone, les radicaux alcadiényles comportant de 4 à 8 atomes de carbone, le radical méthylène dioxy et les atomes d'halogène,

5 - soit un groupement



- dans lequel le substituant R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et le substituant R_2 un aryle monocyclique ou un groupement $-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ et notamment un groupement 5-benzyl 3-furyl méthyle,

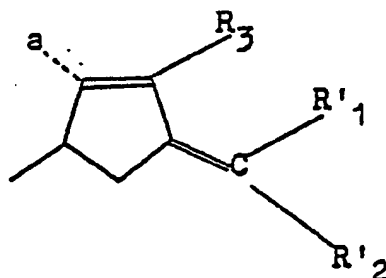
10 - soit un groupement



- dans lequel a représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et R_3 représente un radical organique aliphatique comportant 2 à 6 atomes de carbone et une ou plusieurs insaturations carbone-carbone et notamment le radical

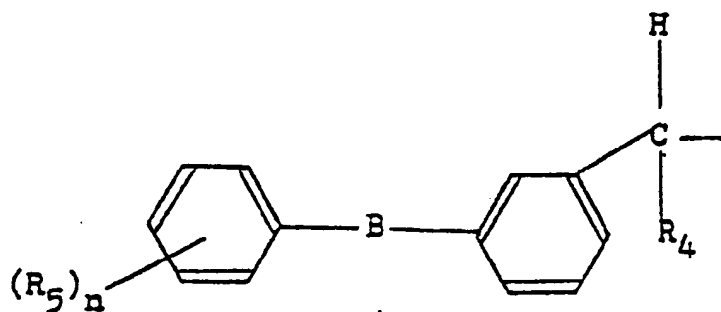
$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$,
 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,

20 - soit un groupement



- dans lequel a représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_3 conserve la même signification que précédemment, R'_1 et R'_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alcoyle renfermant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical aryle comportant de 6 à 10 atomes de carbone, un groupement alcoyloxycarbonyle comportant de 2 à 5 atomes de carbone,

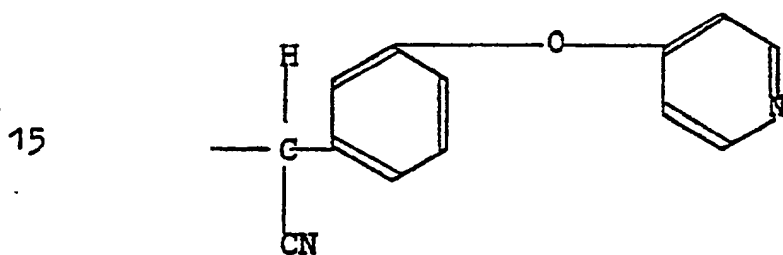
- ou un groupement cyano,
- soit un groupement



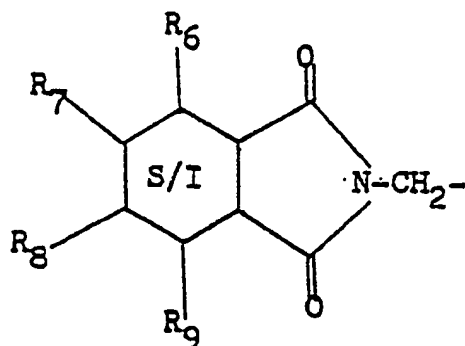
5 dans lequel B représente un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement

$\text{C}(=\text{O})$ ou $\text{-CH}_2\text{-}$ et R_4 représente un atome d'hydrogène, un radical $\text{-C}\equiv\text{N}$, un radical méthyle, un radical -CONH_2 , un radical -CSNH_2 ou un radical $\text{-C}\equiv\text{CH}$, R_5 représente un atome d'halogène ou un radical méthyle et n représente un nombre
10 égal à 0, 1 ou 2, et notamment le groupement 3-phénoxy benzyle, α -cyano 3-phénoxy benzyle, α -éthynyl 3-phénoxy benzyle, 3-benzoyl benzyle, 1-(3 phénoxyphényl) éthyle ou α -thioamido 3-phénoxy benzyle,

- soit un groupement



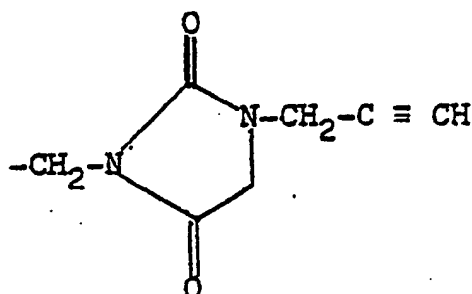
- soit un groupement



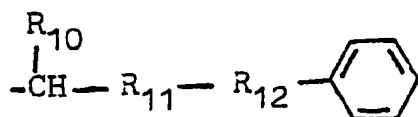
dans lequel les substituants R_6 , R_7 , R_8 , R_9 représentent un atome d'hydrogène, un atome de chlore, ou un radical méthyle

et dans lequel S/I symbolise un cycle aromatique ou un cycle analogue dihydro ou tétrahydro,

- soit un groupement

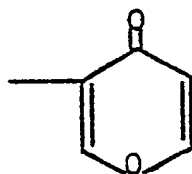


5 - soit un groupement

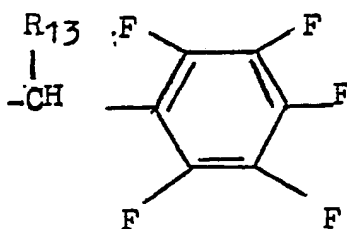


dans lequel R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un radical CN, R_{12} représente un radical $-CH_2-$ ou un atome d'oxygène, R_{11} représente un radical thiazolyle ou thiadiazolyle dont la liaison avec R_{10} peut se trouver à l'une quelconque des positions disponibles, R_{12} étant lié à R_{11} par l'atome de carbone compris entre l'atome de soufre et un atome d'azote,

10 - soit un groupement



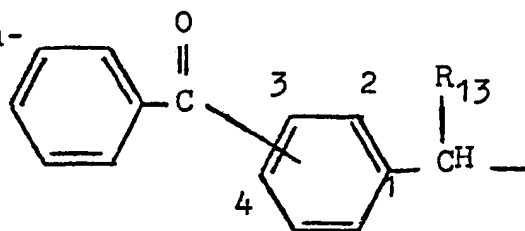
15 - soit un groupement



dans lequel R_{13} représente un atome d'hydrogène ou un radical CN,

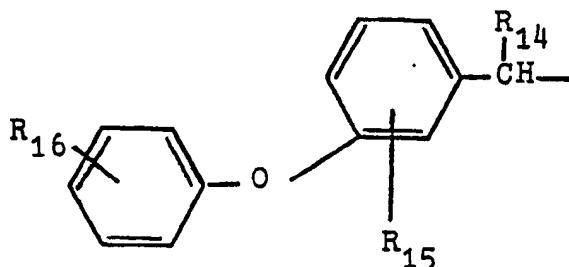
- soit un groupement

20



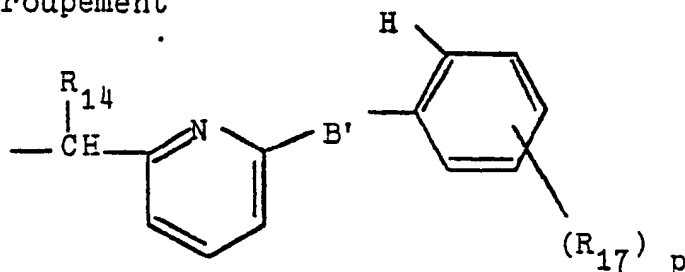
dans lequel R_{13} est défini comme ci-dessus, et le radical benzoyle est en position 3 ou 4,

- soit un groupement



5 dans lequel R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyne ou cyano et R_{15} et R_{16} , différents, représentent un atome d'hydrogène, de fluor ou de brome,

- soit un groupement



- 10 dans lequel R_{14} est défini comme ci-dessus, chacun des R_{17} représente indépendamment un groupement alcoyle renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoxy renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoylthio renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoyl sulfonyl renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, trifluorométhyl, 3,4-méthylène dioxy, chloro, fluoro ou bromo, p représente un nombre égal à 0, 1 ou 2 et B' représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et R représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 18 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels identiques ou différents,
- 15 ou un groupement aryle renfermant de 6 à 14 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels identiques ou différents, ou un radical hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels identiques ou différents, composés dans lesquels la
- 20 double liaison a la géométrie Z ou E.
- 25

Les composés de formule (I') peuvent exister sous de nombreuses formes stéréoisomères : ils possèdent en effet

deux carbones asymétriques en 1 et en 3 du cyclopropane; ils présentent également une isomérisie E/Z au niveau de la double liaison; ils peuvent, de plus, présenter un ou plusieurs centres d'asymétrie dans la partie A comme dans la partie R.

Lorsque A' représente un radical alcoyle, il s'agit de
5 préférence du radical méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, ou tertiairebutyle.

Lorsque A' représente un radical benzyle substitué par un ou plusieurs radicaux alcoyle, il s'agit de préférence des radicaux méthyle ou éthyle.

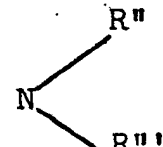
10 Lorsque A' représente un radical benzyle substitué par un ou plusieurs radicaux alcényle, il s'agit de préférence de radicaux vinyle, allyle, 2-méthylallyle, ou isobutényle.

Lorsque A' représente un radical benzyle substitué par un ou plusieurs alcényloxy, il s'agit de préférence de
15 radicaux vinyloxy, allyloxy, 2-méthylallyloxy ou isobutényloxy.

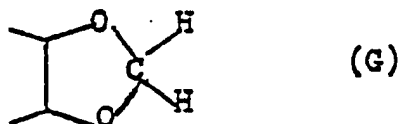
Lorsque A' représente un radical benzyle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, il s'agit de préférence d'atomes de chlore, de brome ou de fluor.

20 Lorsque R représente un radical alcoyle substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels, on entend de préférence par alcoyle un radical renfermant de 1 à 8 atomes de carbone comme, par exemple, le radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle ou tertiairebutyle.

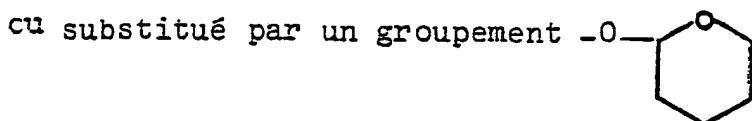
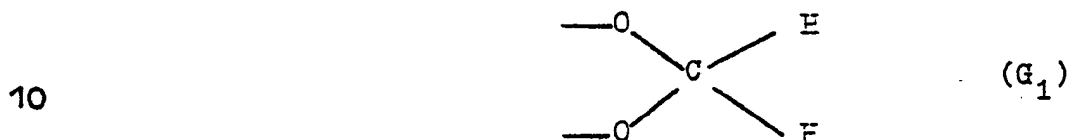
25 Lorsque R représente un radical alcoyle substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels, on entend de préférence par groupement fonctionnel, un atome d'halogène, un groupement OH ou SH, un groupement OR' ou SR' dans lesquels R' représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 8 atomes
30 de carbone,

un groupement NO₂ ou N  dans lequel R'' et R''', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un radical alcoyle renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement C ≡ N, SO₃H ou PO₄H₂ ou un groupement COalc₁,
35 SO₂alc₂, ou SO₃alc₃ dans lesquels alc₁, alc₂ et alc₃ représentent des radicaux alcoyle renfermant de 1 à 18 atomes de carbone.

R peut représenter également un radical alcoyle substitué par un radical aryle comme par exemple le radical benzyle ou le radical phénétyle, lui-même éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements OH, Oalc ou alc renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, par un ou plusieurs groupements CF₃, OCF₃, SCF₃, ou par un groupement (G) :



R peut représenter également un radical alcoyle substitué sur deux carbones adjacents par un groupement (G₁)



Lorsque R représente un radical alcoyle substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels, on peut citer comme valeurs préférées de R les radicaux :

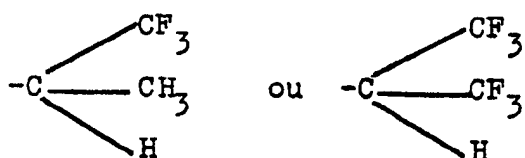
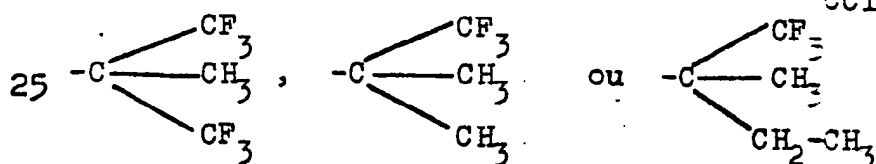
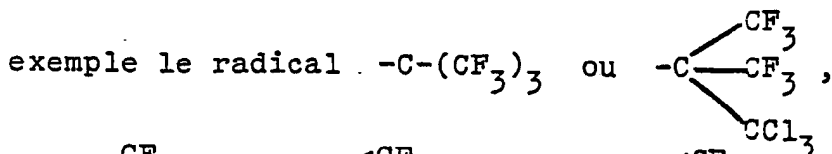
15 -(CH₂)_n-CHal₃ dans lequel n est un entier de 1 à 8 et Hal un atome d'halogène, par exemple le radical -CH₂-CCl₃, -CH₂-CF₃, -CH₂-CH₂-CCl₃ ou -CH₂-CH₂-CF₃,

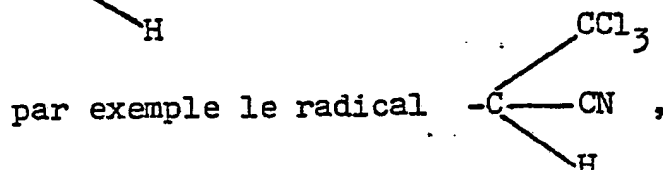
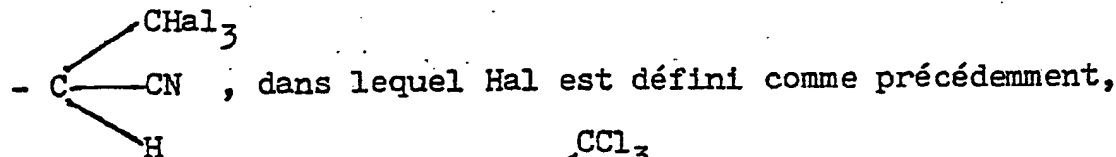
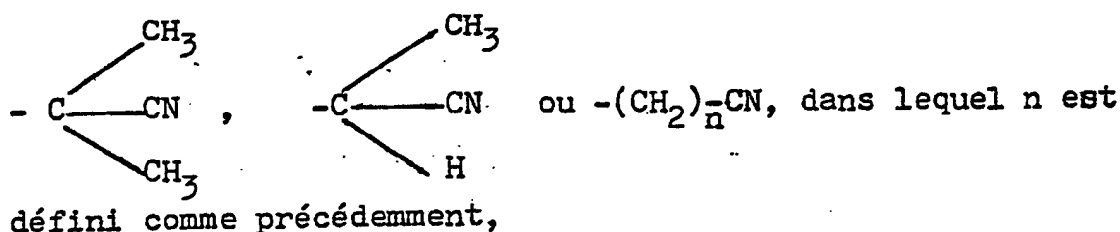
-(CH₂)_{n₁}-CH Hal₂ dans lequel Hal est défini comme ci-dessus et n₁ est un nombre de 0 à 8, par exemple le radical -CH₂-CHCl₂,

20 -CH₂-CHF₂ ou -CHF₂,

-(CH₂)_n-CH₂ Hal dans lequel n et Hal sont définis comme ci-dessus, par exemple le radical -CH₂-CH₂Cl ou -CH₂-CH₂F,

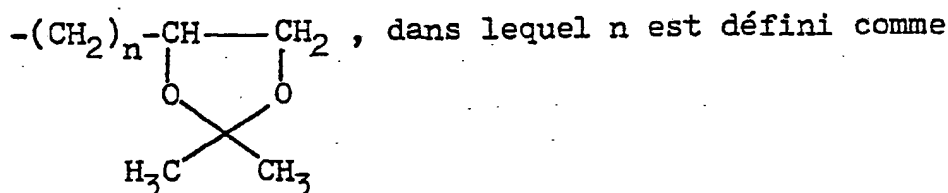
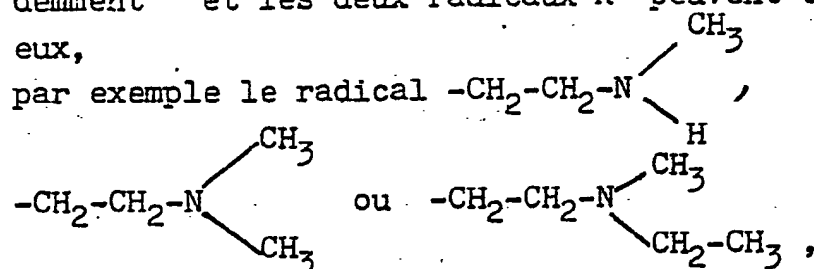
-C-(CHal₃)₃ dans lequel Hal est défini comme ci-dessus, par



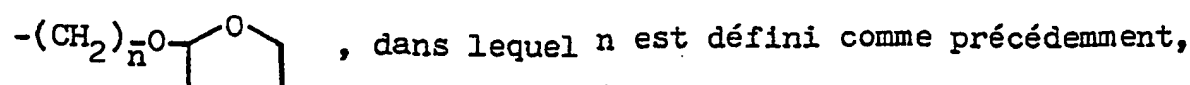
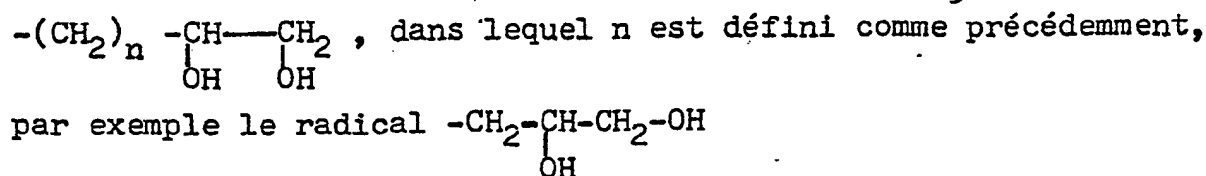


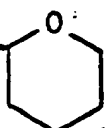
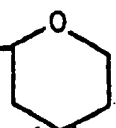

- 5 $-(\text{CH}_2)_n\text{OR}'$, dans lequel n est défini comme précédemment et R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple le radical $-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$,

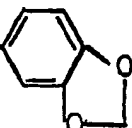
- 10 $-(\text{CH}_2)_n-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \text{R}' \end{array}$, dans lequel n et R' sont définis comme précédemment et les deux radicaux R' peuvent être différents entre eux,

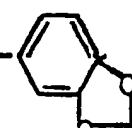


- 15 précédemment, par exemple le radical $-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{O} \end{array}$,
- $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$



par exemple le radical $-\text{CH}_2-\text{O}-$  ou $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  ,
 $-(\text{CH}_2)_n-$  , dans lequel n est défini comme précédemment,
 par exemple le radical benzyle ou phénéthyle,

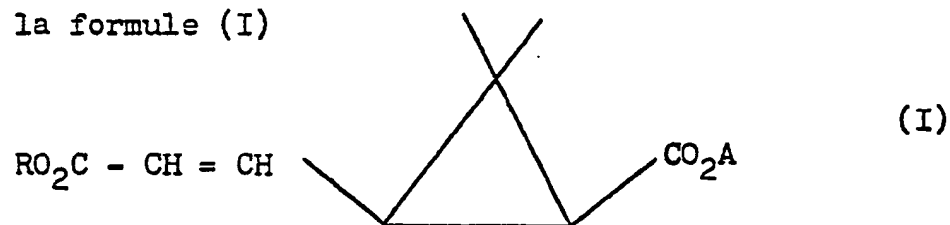
$-(\text{CH}_2)_n-$  , dans lequel n est défini comme précédem-

5 ment, par exemple le radical $-\text{CH}_2-$  .

Lorsque R représente un radical aryle éventuellement substitué, il s'agit de préférence du radical phényle ou du radical phényle substitué par un ou plusieurs groupements OH, Oale ou alc, renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, ou par un
 10 groupement CF_3 , OCF_3 ou SCF_3 .

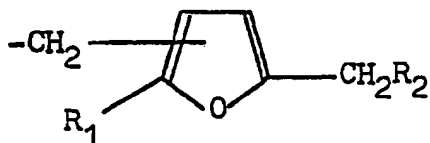
Lorsque R représente un radical hétérocyclique, il s'agit de préférence du radical pyridinyle, furanyle, thio-phényle, oxazolyle ou thiazolyle.

L'invention a notamment pour objet les composés de
 15 formule (I'), telle que définie précédemment, répondant à la formule (I)



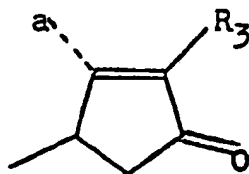
dans laquelle A représente

- soit un radical alcoyle renfermant de 1 à 18 atomes de car-
 20 bone,
- soit un radical benzyle éventuellement substitué, tel que défini précédemment,
- soit un groupement

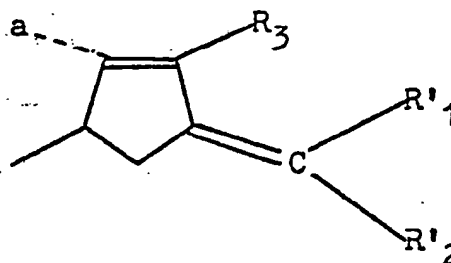


25 dans lequel les substituants R_1 et R_2 sont définis comme précédemment,

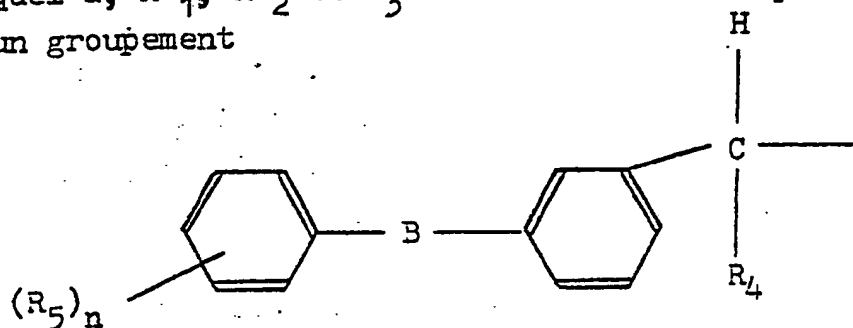
- soit un groupement



dans lequel a et R_3 sont définis comme précédemment,
 - soit un groupement



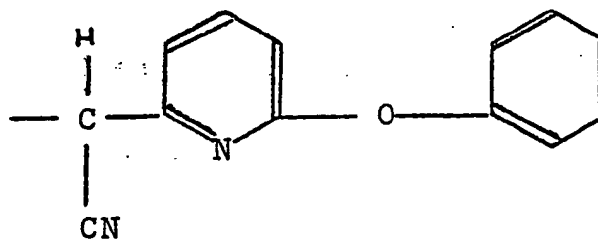
dans lequel a, R'_1 , R'_2 et R_3 sont définis comme précédemment,
 5 - soit un groupement



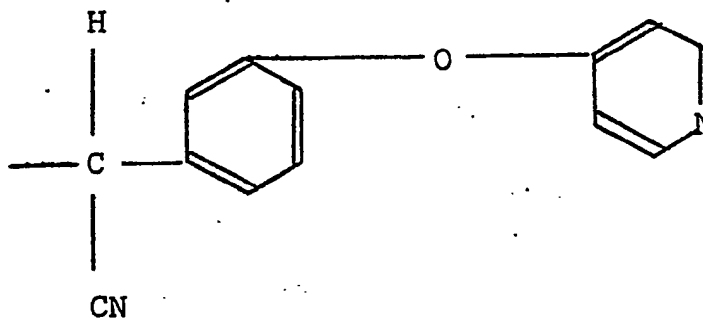
dans lequel B représente un atome d'oxygène, un groupement

$\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C--}$ ou $\text{--CH}_2\text{--}$, R_4 est défini comme précédemment,

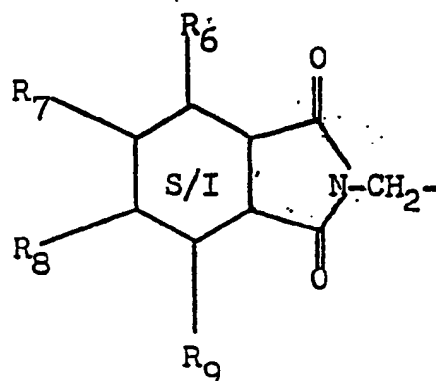
R_5 représente un atome de chlore ou un radical méthyle et n re-
 10 présente un nombre égal à 0, 1 ou 2, et notamment le groupement
 3-phénoxy benzyle, α -cyano 3-phénoxy benzyle ou α -éthynyl 3-
 phénoxy benzyle,
 - soit un groupement



15 - soit un groupement

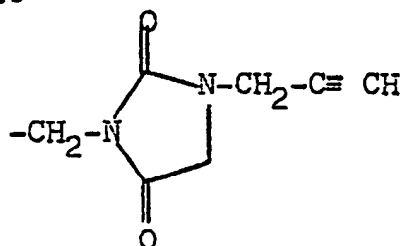


- soit un groupement



dans lequel les substituants R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et S/I sont définis comme précédemment,

5 - soit un groupement



et R est défini comme précédemment.

L'invention a notamment pour objet les composés de formule (I') pour lesquels la double liaison a la géométrie Z.

10 Parmi les composés préférés de l'invention, on peut citer les composés pour lesquels la copule acide cyclopropane carboxylique est de structure 1R cis ou 1R-trans et tout particulièrement ceux pour lesquels la copule acide cyclopropane carboxylique est de structure 1R cis.

15 L'invention a notamment pour objet les composés de formule (I') telle que définie précédemment, dans laquelle A' représente un groupement α -cyano 3-phénoxy benzyle sous forme S, R ou RS ainsi que ceux dans laquelle A' représente un groupement 2-méthyl-4-oxo-3-(2-propényl) 2-cyclopenten-
20 1-yle sous forme S, R ou RS.

L'invention a plus spécialement pour objet les composés de formule (I') pour lesquels R représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 18 atomes de carbone, substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels, et tout spécialement
25 ceux dans lesquels R représente un radical alcoyle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, par exemple un ou plusieurs atomes de fluor. Comme exemple de radical alcoyle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, on peut citer tout spécialement le radical $-\text{CH}_2\text{CF}_3$.

L'invention a tout particulièrement pour objet les composés dont la préparation est donnée plus loin dans la partie expérimentale et notamment, parmi ceux-ci, les composés des exemples 1, 2, 23, 26, 29, 30 et 35.

5 Les composés de formule (I') présentent d'intéressantes propriétés qui permettent leur utilisation dans la lutte contre les parasites, il peut s'agir par exemple de la lutte contre les parasites des végétaux, les parasites des locaux et les parasites des animaux à sang chaud. C'est ainsi que
10 l'on peut utiliser les produits de l'invention pour lutter contre les insectes, les nématodes et les acariens parasites des végétaux et des animaux.

L'invention a donc pour objet l'application des composés de formule (I') à la lutte contre les parasites des
15 végétaux, les parasites des locaux et les parasites des animaux à sang chaud.

Les produits de formule (I') peuvent donc être utilisés notamment pour lutter contre les insectes dans le domaine agricole, pour lutter par exemple contre les pucerons, les
20 larves de lépidoptères et les coléoptères. Ils sont utilisés à des doses comprises entre 10 g et 300 g de matière active à l'hectare.

Les produits de formule (I') peuvent également être utilisés pour lutter contre les insectes dans les locaux,
25 pour lutter notamment contre les mouches, les moustiques et les blattes.

Le composé de l'exemple 1 est un produit tout à fait remarquable comme le montrent les résultats des tests ci-après. Il présente un excellent pouvoir létal et un très bon pouvoir
30 de knock down.

Les produits de formule (I') sont de plus photostables et ne sont pas toxiques pour les mammifères.

L'ensemble de ces propriétés fait des produits de formule (I') des produits qui correspondent parfaitement
35 aux exigences de l'industrie agrochimique moderne : ils permettent de protéger les récoltes tout en préservant l'environnement.

Les produits de formule (I') peuvent aussi être utilisés pour lutter contre les acariens et les nématodes parasi-

tes des végétaux.

Les composés de formule (I') peuvent encore être utilisés pour lutter contre les acariens parasites des animaux, pour lutter par exemple contre les tiques et notamment les tiques de l'espèce Boophilus, ceux de l'espèce Hyalomnia, ceux de l'espèce Amblyomma et ceux de l'espèce Rhipicephalus, ou pour lutter contre toutes sortes de gales et notamment la gale sarcoptique, la gale psoroptique et la gale chorioptique.

10 L'invention a donc également pour objet les compositions destinées à la lutte contre les parasites des animaux à sang chaud, les parasites des locaux et des végétaux, caractérisées en ce qu'elles renferment au moins l'un des produits définis ci-dessus.

15 L'invention a notamment pour objet les compositions insecticides renfermant comme principe actif au moins l'un des produits définis ci-dessus.

Parmi les compositions notamment insecticides préférées de l'invention, on peut citer tout spécialement les compositions renfermant le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3(2,2,2-trifluoroéthoxy) 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α-cyano 3-phénoxy benzyle, le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro) propoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α-cyano 3-phénoxy benzyle,

le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α-éthynyl 3-phénoxy benzyle,

le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS) cyano 6-phénoxy 2-pyridyl méthyle,

le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2-fluoro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α-cyano 3-phénoxy benzyle,

le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (3-propargyl 2,5-dioxoimidazolidinyl) méthyle,

le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (1S) 2-méthyl

40 -4-oxo 3-(2-propényl) 2-cyclopenten-1-yle.

Ces compositions sont préparées selon les procédés usuels de l'industrie agrochimique ou de l'industrie vétérinaire ou de l'industrie des produits destinés à la nutrition animale.

- 5 Dans ces compositions destinées à l'usage agricole et à l'usage dans les locaux, la ou les matières actives peuvent être additionnées éventuellement d'un ou plusieurs autres agents pesticides. Ces compositions peuvent se présenter sous forme de poudres, granulés, suspensions, émulsions, solutions, solutions pour aérosols, bandes combustibles, appâts ou autres préparations employés classiquement pour l'utilisation de ce genre de composés.

- 15 Outre le principe actif, ces compositions contiennent, en général, un véhicule et/ou un agent tensio-actif, non ionique, assurant, en outre, une dispersion uniforme des substances constitutives du mélange. Le véhicule utilisé peut être un liquide, tel que l'eau, l'alcool, les hydrocarbures ou autres solvants organiques, une huile minérale, animale ou végétale, une poudre telle que le talc, les argiles, les silicates, le kieselguhr ou un solide combustible.

20 Les compositions insecticides selon l'invention contiennent de préférence de 0,005% à 10% en poids de matière active.

- 25 Selon un mode opératoire avantageux, pour un usage dans les locaux, les compositions selon l'invention sont utilisées sous forme de compositions fumigantes.

- 30 Les compositions selon l'invention peuvent alors être avantageusement constituées, pour la partie non active, d'un serpentín insecticide (ou coil) combustible, ou encore d'un substrat fibreux incombustible. Dans ce dernier cas, le fumigant obtenu après incorporation de la matière active est placé sur un appareil chauffant tel qu'un électromosquito destroyer.

- 35 Dans le cas où l'on utilise un serpentín insecticide, le support inerte peut être, par exemple, composé de marc de pyrèthre, poudre de Tabu (ou poudre de feuilles *Machilus Thunbergii*), poudre de tige de pyrèthre, poudre de feuille de cèdre, poudre de bois (telle que de la sciure de pin) amidon et poudre de coque de noix de coco.

La dose de matière active peut alors être, par exemple, de 0,03 à 1% en poids.

Dans le cas où l'on utilise un support fibreux incombustible, la dose de matière active peut alors être, par
5 exemple, de 0,03 à 95% en poids.

Les compositions selon l'invention pour un usage dans les locaux peuvent aussi être obtenues en préparant une huile pulvérisable à base de principe actif, cette huile imbibant la mèche d'une lampe et étant alors soumise à la combustion.

10 La concentration du principe actif incorporé à l'huile est, de préférence, de 0,03 à 95% en poids.

Les compositions insecticides selon l'invention, comme les compositions acaricides et nématocides peuvent être additionnées éventuellement d'un ou plusieurs autres agents pes-
15 ticides. Les compositions acaricides et nématocides peuvent se présenter notamment sous forme de poudre, granulés, suspensions, émulsions, solutions.

Pour l'usage acaricide, on utilise de préférence des poudres mouillables, pour pulvérisation foliaire, contenant
20 de 1 à 80% ou des liquides pour pulvérisation foliaire contenant de 1 à 500 g/l de principe actif. On peut également employer des poudres pour poudrage foliaires contenant de 0,05 à 3% de matière active.

Pour l'usage nématocide, on utilise de préférence des
25 liquides pour traitement des sols contenant de 300 à 500 g/l de principe actif.

Les composés acaricides et nématocides selon l'invention sont utilisés, de préférence, à des doses comprises entre 1 et 100 g de matière active à l'hectare.

30 Pour exalter l'activité biologique des produits de l'invention on peut les additionner à des synergistes classiques utilisés en pareil cas tel que le 1-(2,5,8-trioxadodécyl) 2-propyl 4,5-méthylènedioxy benzène (ou butoxyde de pipéronyle) ou la N-(2-éthyl heptyl) bicyclo/2,2-1/5-heptène-
35 2,3-di carboximide, ou le pipéronyl-bis-2-(2'-n-butoxy éthoxy) éthylacétal (ou tropital).

Lorsqu'il s'agit de lutter contre les acariens parasites des animaux, on incorpore très souvent les produits de l'invention dans des compositions alimentaires en association

avec un mélange nutritif adapté à l'alimentation animale. Le mélange nutritiel peut varier selon l'espèce animale, il peut renfermer des céréales, des sucres et des grains, des tourteaux de soja, d'arachide et de tournesol, des farines d'origine
5 animale, par exemple des farines de poissons, des acides aminés de synthèse, des sels minéraux, des vitamines et des anti-oxydants.

L'invention a donc ainsi pour objet les compositions alimentaires définies ci-dessus.

10 Les composés de formule (I') présentent une excellente tolérance générale, et l'invention a donc également pour objet les produits de formule (I'), à titre de médicaments, pour lutter notamment contre les affections créées par les tiques et les gales.

15 Les médicaments de l'invention peuvent être utilisés tant en médecine humaine qu'en médecine vétérinaire.

Les médicaments de l'invention sont notamment utilisés en médecine humaine pour lutter contre les poux à titre préventif ou curatif et pour lutter contre la gale. Ils peuvent
20 également être utilisés comme anthelminthiques.

Les médicaments de l'invention peuvent être administrés par voie externe, par vaporisation, par shampooing, par bain ou badigeonnage.

Les médicaments de l'invention à usage vétérinaire
25 peuvent être également administrés par badigeonnage de l'épine dorsale selon la méthode dite méthode "pour-on". Ils peuvent être également administrés par voie digestive ou parentérale.

L'invention a donc pour objet les compositions pharmaceutiques renfermant comme principe actif au moins un des médicaments définis précédemment.

On peut indiquer également que les produits de l'invention peuvent être utilisés comme biocides ou comme régulateurs de croissance.

35 L'invention a également pour objet les associations douées d'activité insecticide, acaricide ou nématocide, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active, d'une part un au moins des composés de formule générale (I'), et d'autre part, un au moins des esters pyréthrinoïdes choisis

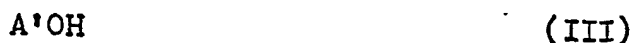
dans le groupe constitué par les esters d'alléthrolones, d'alcool 3,4,5-6-tétrahydrophthalimido méthylique, d'alcool 5-benzyl 3-furyl méthylique, d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des acides chrysanthémiques, par les esters d'alcool 5-benzyl 3-furyl méthylique des acides 2,2-diméthyl 3-(2-oxo 3-tétrahydrothiophénylidène méthyl) cyclopropane-1-carboxyliques, par les esters d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des acides 2,2-diméthyl 3-(2,2-dichlorovinyl) cyclopropane-1-carboxyliques, 10 par les esters d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques d'acides 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl) cyclopropane-1-carboxyliques, par les esters d'alcool 3-phénoxy benzylique des acides 2-parachlorophényl 2-isopropyl acétiques, par les esters d'alléthrolones, d'alcool 3,4,5,6-tétrahydrophthalimido- 15 méthylique, d'alcool 5-benzyl 3-furyl méthylique, d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des acides 2,2-diméthyl 3-(1,2,2,2-tétrahaloéthyl)cyclopropane-1-carboxyliques, dans lesquels "halo" représente un atome de fluor, de chlore ou de brome, étant entendu que les 20 composés (I') peuvent exister sous toutes leurs formes stéréoisomères possibles de même que les copules acides et alcools des esters pyréthrinoides ci-dessus.

Les associations selon l'invention présentent notamment l'intérêt soit de permettre de combattre, par la polyvalence 25 de leur action, une gamme de parasites, plus étendue, soit de manifester, dans certains cas, un effet de synergie.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I'), caractérisé en ce que l'on fait réagir un acide de formule (II)



dans laquelle R conserve la même signification que précédemment, ou un dérivé fonctionnel de cet acide, avec un alcool de formule (III)

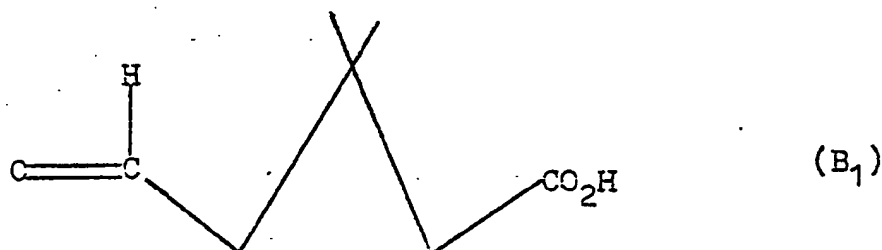


dans laquelle A' conserve la même signification que précédemment, pour obtenir le composé de formule (I') correspondant.

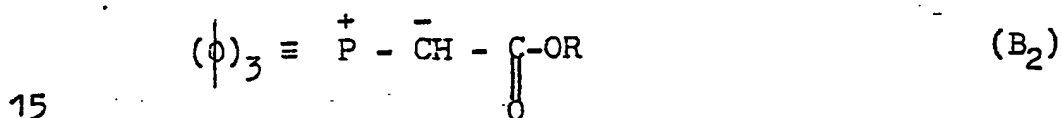
Le dérivé fonctionnel d'acide utilisé est de préférence un chlorure d'acide.

- 5 Lorsque l'on fait réagir l'acide de formule (II), sur l'alcool de formule (III) on opère de préférence en présence de dicyclohexylcarbodiimide.

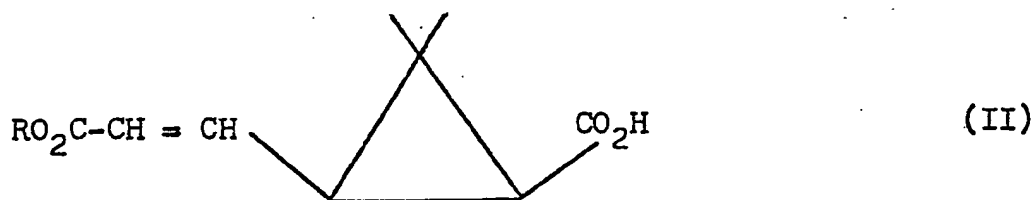
- L'invention a également pour objet un procédé de préparation tel que défini précédemment, caractérisé en ce que
10 le composé de formule (II) est préparé en soumettant au sein d'un solvant organique, un composé de formule (B₁)



sous forme trans ou sous forme de lactone cis, à l'action d'un composé de formule (B₂)



dans laquelle R conserve sa signification précédente, pour obtenir le composé de formule (II) correspondant

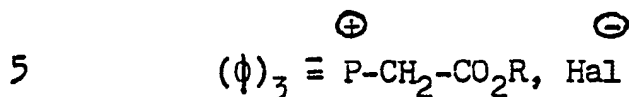


sous forme d'un mélange d'isomères E et Z, que l'on sépare,
20 si désiré, en chacun des isomères.

Dans un mode de réalisation préférée, le solvant utilisé est choisi dans le groupe constitué par l'éther éthylique, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, le tétrahydrofurane, le diméthoxyéthane, les alcanols, l'éther mono-

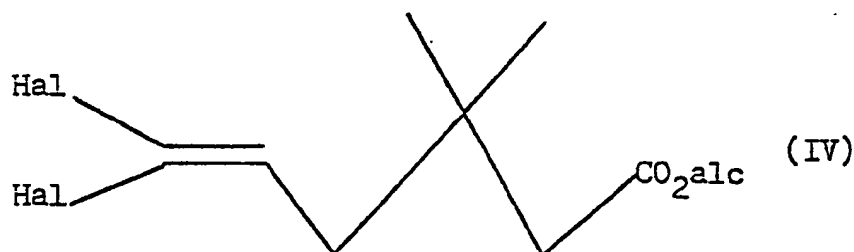
méthylque du diéthylèneglycol et l'éther diéthylique du diéthylèneglycol.

Le composé de formule (B₂) est préparé par action d'un composé de formule

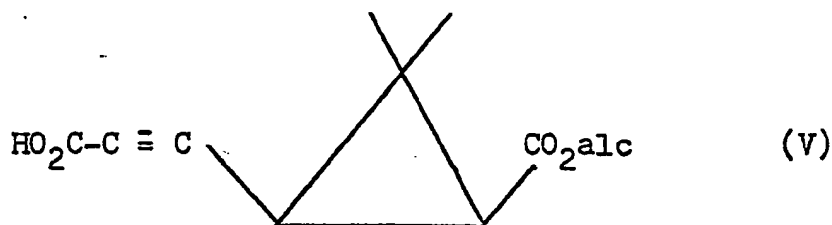


Hal représentant un anion halogénure, sur une base forte. Comme base forte on peut utiliser par exemple un hydrure, un amidure, ou un alcoolate alcalin, ou un alcoyllithien.

10 L'invention a également pour objet un procédé de préparation tel que défini précédemment, caractérisé en ce que le composé de formule (II) est préparé en faisant réagir un composé de formule (IV)

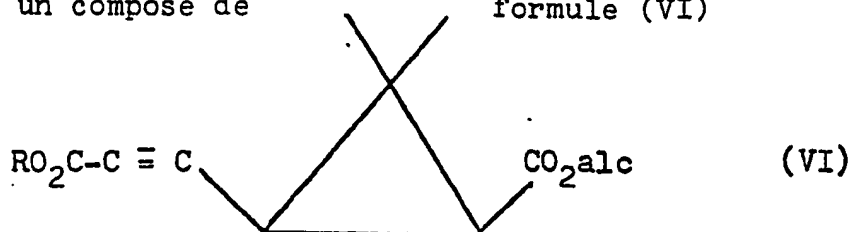


15 dans laquelle Hal représente un atome d'halogène et alc représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 20 atomes de carbone, dans un premier temps avec un agent alcalin capable d'arracher les atomes d'halogène puis, dans un deuxième temps, - soit avec un agent capable d'introduire le groupement carboxylique pour obtenir le composé de formule (V)

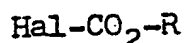


20

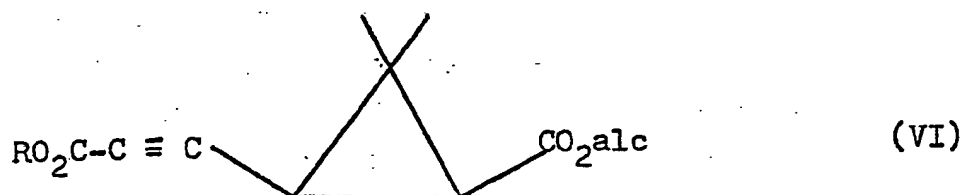
que l'on soumet à l'action d'un agent d'estérification, pour obtenir un composé de formule (VI)



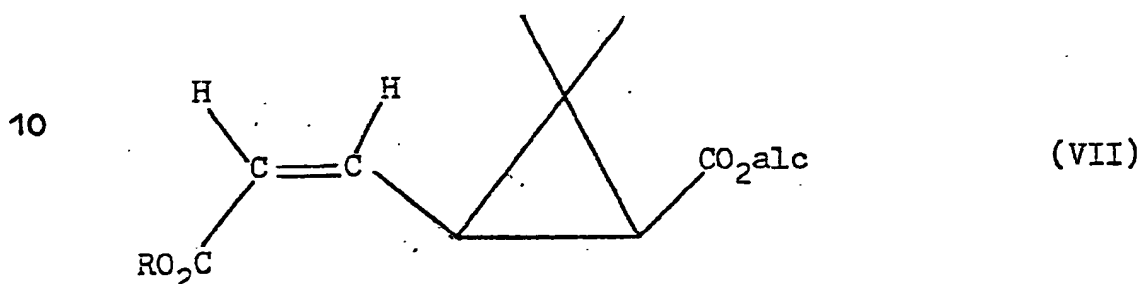
dans lequel R conserve la même signification que précédemment
- soit avec un dérivé de formule



dans laquelle Hal représente un atome d'halogène et R con-
5 serve sa signification précédente, pour obtenir directement
le composé de formule (VI)



puis soumet le composé de formule (VI) à l'action d'un agent
d'hydrogénation ménagée, pour obtenir le composé de formule (VII)

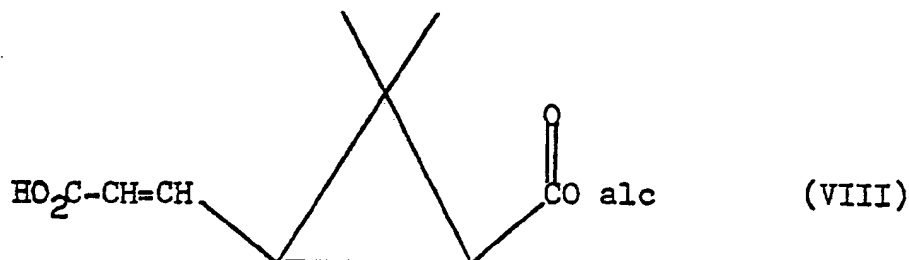


dans laquelle la double liaison a la géométrie Z, que l'on
soumet à l'action d'un agent d'hydrolyse acide capable de
cliver sélectivement la fonction ester sur le carbone en
1 du cyclopropane, pour obtenir le composé de formule (II)
15 correspondant.

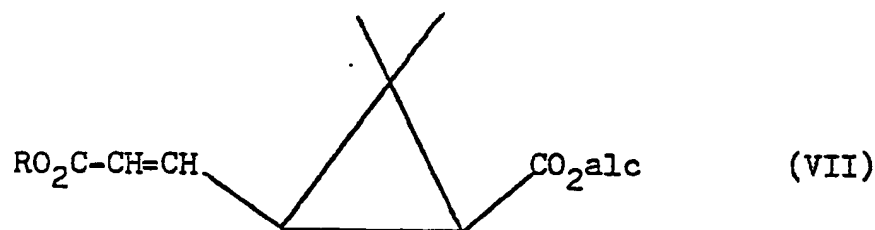
Dans un mode de réalisation préférée du procédé ci-dessus,
-Hal représente un atome de brome ou de chlore,
-alc représente un radical tertiaire
-l'agent alcalin capable d'arracher les halogènes vinyliques
20 est le butyllithium,
-l'agent capable d'introduire le groupement carboxylique est
le gaz carbonique,
-l'agent d'hydrogénation ménagée est l'hydrogène en présence
d'un catalyseur comme le palladium en présence de traces de
25 quinoléine,
-l'agent d'hydrolyse acide capable de cliver sélectivement la
fonction ester CO₂alc est l'acide paratoluène sulfonique.
Le procédé comporte également une variante évidente

pour le chimiste dans laquelle le composé de formule (V) est soumis d'abord à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée puis dans un deuxième temps à l'action d'un agent de réduction.

- L'invention a donc également pour objet une variante
5 du procédé tel que défini précédemment, caractérisée en ce que l'on soumet d'abord le composé de formule (V) à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée pour obtenir le composé de formule (VIII)



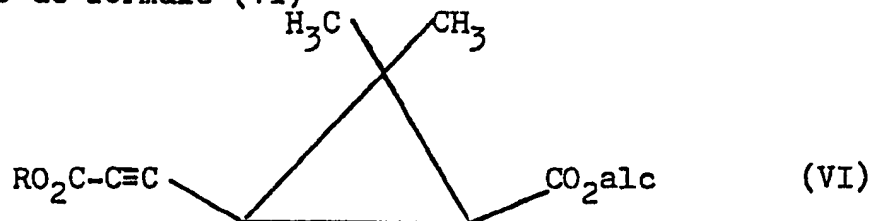
- 10 dans laquelle la double liaison à la géométrie Z, que l'on soumet à l'action d'un agent d'estérification, pour obtenir le composé de formule (VII) correspondant



- dans lequel R conserve sa signification précédente, puis pour-
15 suit la synthèse comme décrit précédemment.

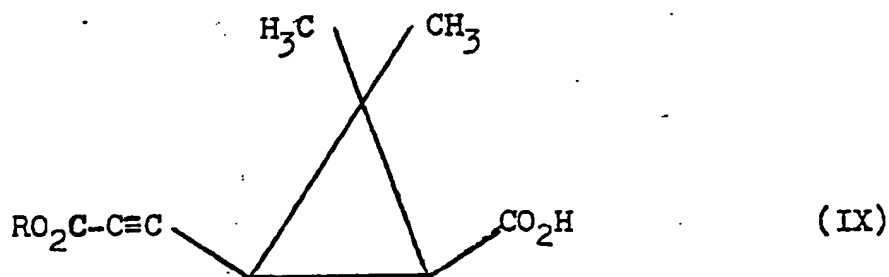
Le procédé ci-dessus comporte une seconde variante évidente, dans laquelle l'ordre de certains stades est modifié.

- L'invention a donc également pour objet un procédé tel que défini précédemment, caractérisé en ce que l'on soumet
20 un composé de formule (VI)



dans laquelle R et alc, sont définis comme précédemment, à l'action d'un agent d'hydrolyse acide capable de cliver sélectivement la fonction ester en 1 du cyclopropane, pour

obtenir le composé de formule (IX)

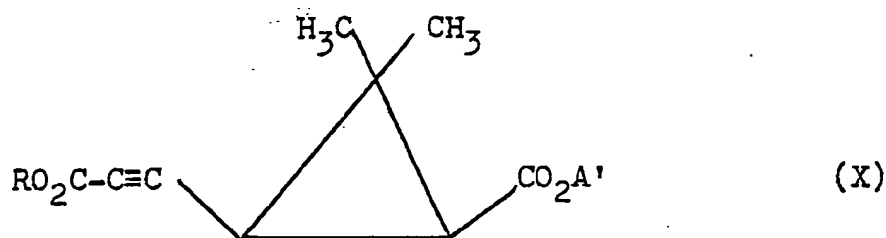


dans laquelle R est défini comme précédemment, que

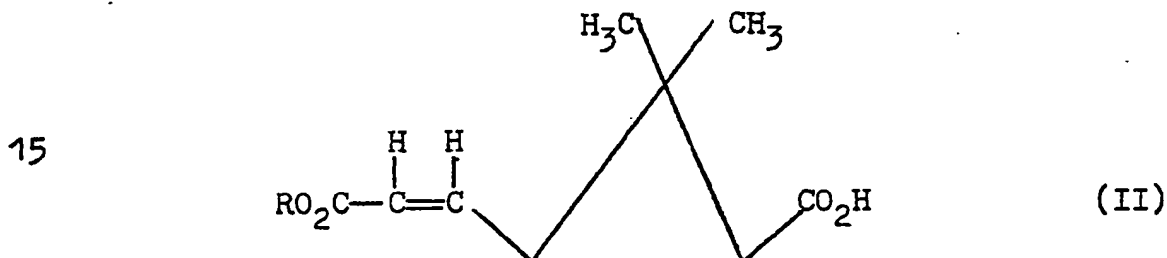
- 5 - soit l'on soumet, le cas échéant sous forme d'un dérivé fonctionnel, à l'action d'un alcool de formule (III)



dans laquelle A' conserve la même signification que précédemment, pour obtenir le composé de formule (X)



- 10 dans laquelle R et A' conservent la même signification que précédemment, que l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée, pour obtenir le composé de formule (I'),
- soit l'on soumet d'abord à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée, pour obtenir le composé de formule (II)

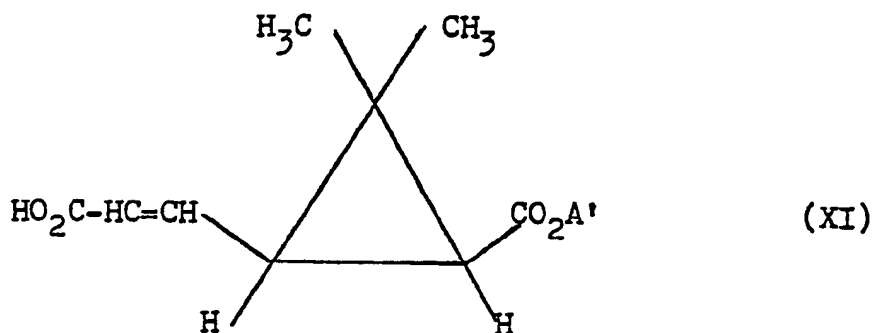


dans laquelle R est défini comme précédemment et la double liaison a la géométrie Z, puis, le cas échéant sous forme d'un dérivé fonctionnel, à l'action d'un alcool (III), pour obtenir le composé de formule (I').

- 20 Les conditions préférentielles d'exécution du procédé

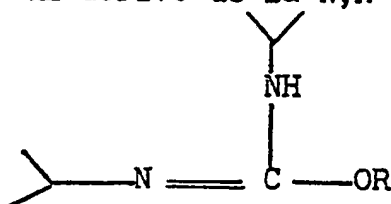
ci-dessus sont identiques à celles qui ont été définies précédemment pour les opérations analogues.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I'), caractérisé en ce que
5 l'on soumet un composé de formule (XI)

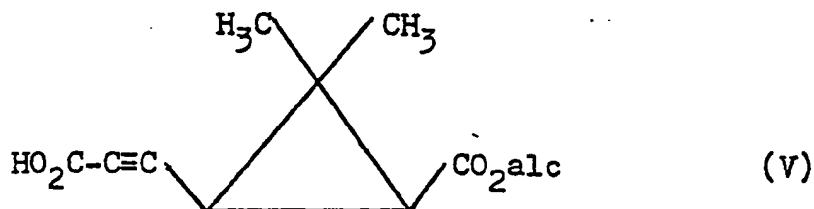


dans laquelle la double liaison a la géométrie Z, à l'action d'un agent d'estérification, pour obtenir le composé de formule (I') correspondant.

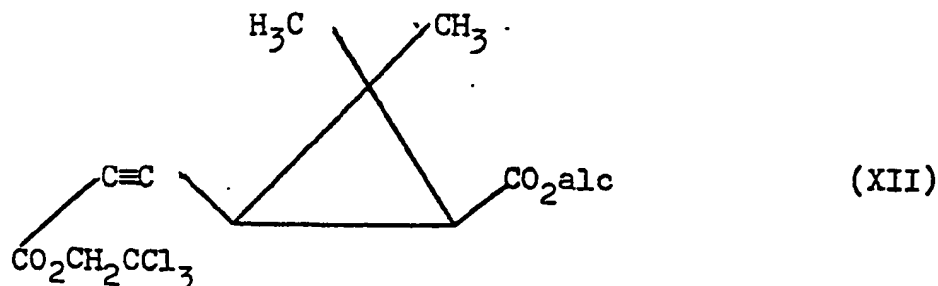
10 Dans un mode de réalisation préféré du procédé ci-dessus, l'estérification est effectuée avec un dérivé fonctionnel d'alcool, à savoir un dérivé de la N,N'-diisopropylurée de formule



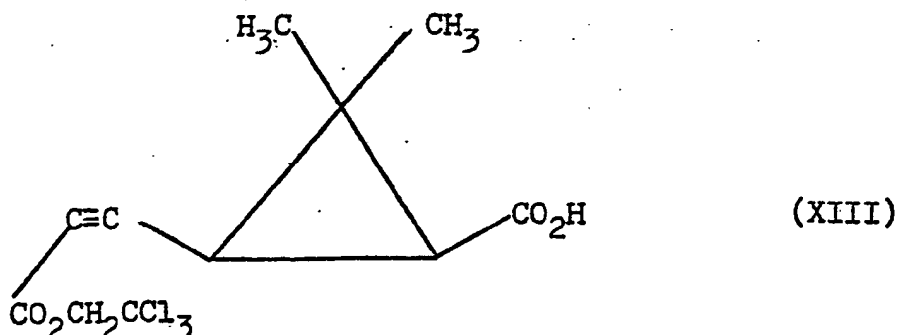
L'invention a également pour objet un procédé tel que
15 défini précédemment, caractérisé en ce que le produit de formule (XI) est préparé en soumettant un acide de formule (V)



dans laquelle alc représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, à l'action du 2,2,2-trichloroéthanol
20 pour obtenir le composé de formule (XII)

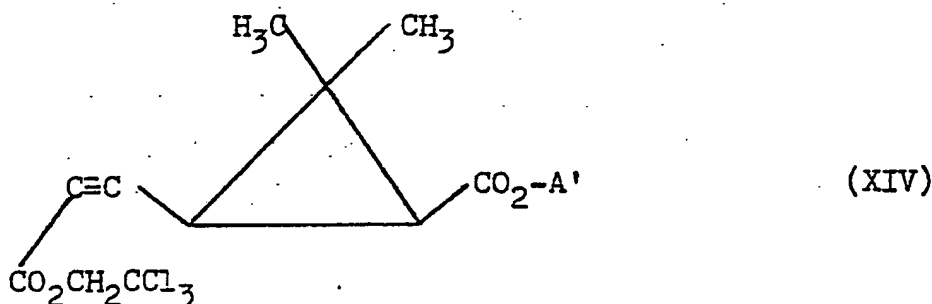


que l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrolyse acide pour obtenir le composé de formule (XIII)

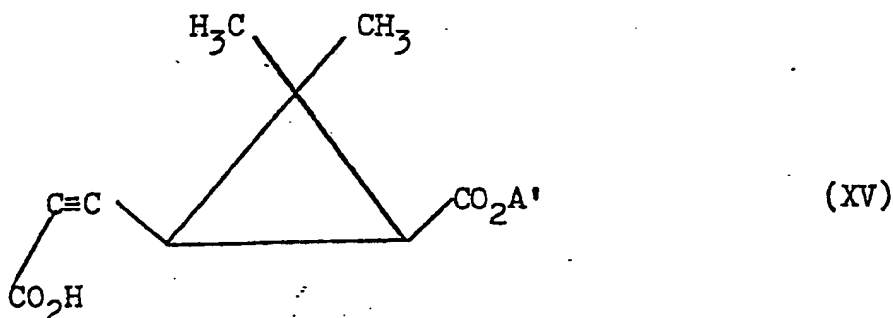


que l'on soumet à l'action d'un alcool de formule (III)

- 5 A'-OH (III)
 dans laquelle A' conserve la même signification que précédemment, pour obtenir le composé de formule (XIV)



- 10 que l'on soumet à l'action d'un agent de clivage de la fonction ester porté par le carbone acétylénique, pour obtenir le composé de formule (XV)



que l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée pour obtenir le composé de formule (XI).

- 15 Dans un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention ci-dessus,
 - alc dans la formule (V) représente un radical terbutyle,
 - l'agent d'hydrolyse acide est l'acide paratoluène sulfonique;
 20 que;
 - l'estérification du composé (XIII) se fait en faisant réagir

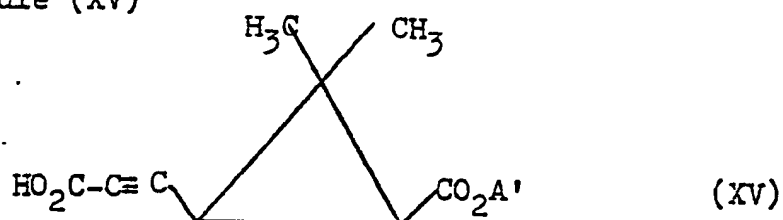
le composé (XIII) avec l'alcool (III), en présence de dicyclohexyl carbodiimide ou de diisopropyl carbodiimide;

- le clivage de l'ester (XIV) se fait en utilisant une poudre métallique, par exemple la poudre de zinc, en milieu acide;

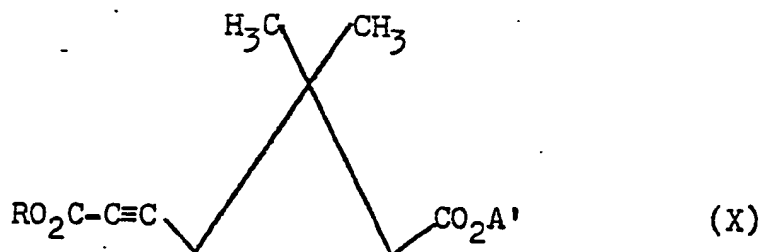
- 5 - l'agent d'hydrogénation ménagée est l'hydrogène en présence d'un catalyseur comme le palladium, en présence de traces de quinoléine.

Le procédé ci-dessus comporte une variante évidente selon laquelle les stades d'hydrogénation et d'estérification sont
10 inversés.

L'invention a ainsi également pour objet un procédé tel que défini précédemment, caractérisé en ce que l'on soumet un composé de formule (XV)



- 15 dans laquelle A' est défini comme précédemment, à l'action d'un agent d'estérification, pour obtenir le composé de formule (X).



dans laquelle R et A' sont définis comme précédemment, que
20 l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée, pour obtenir le composé de formule (I').

Les conditions préférentielles d'exécution du procédé ci-dessus sont identiques à celles qui ont été définies précédemment pour les opérations analogues.

- 25 Pour le cas où l'on désire préparer un composé de formule (I') dans laquelle R représente un radical alcoyle substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, on prépare d'abord, selon l'un quelconque des procédés ci-dessus, un composé de formule (I') dans laquelle R représente un radical alcoyle
30 substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy protégés, par exemple par un groupement dioxolanyl ou tétrahydropyranyl,

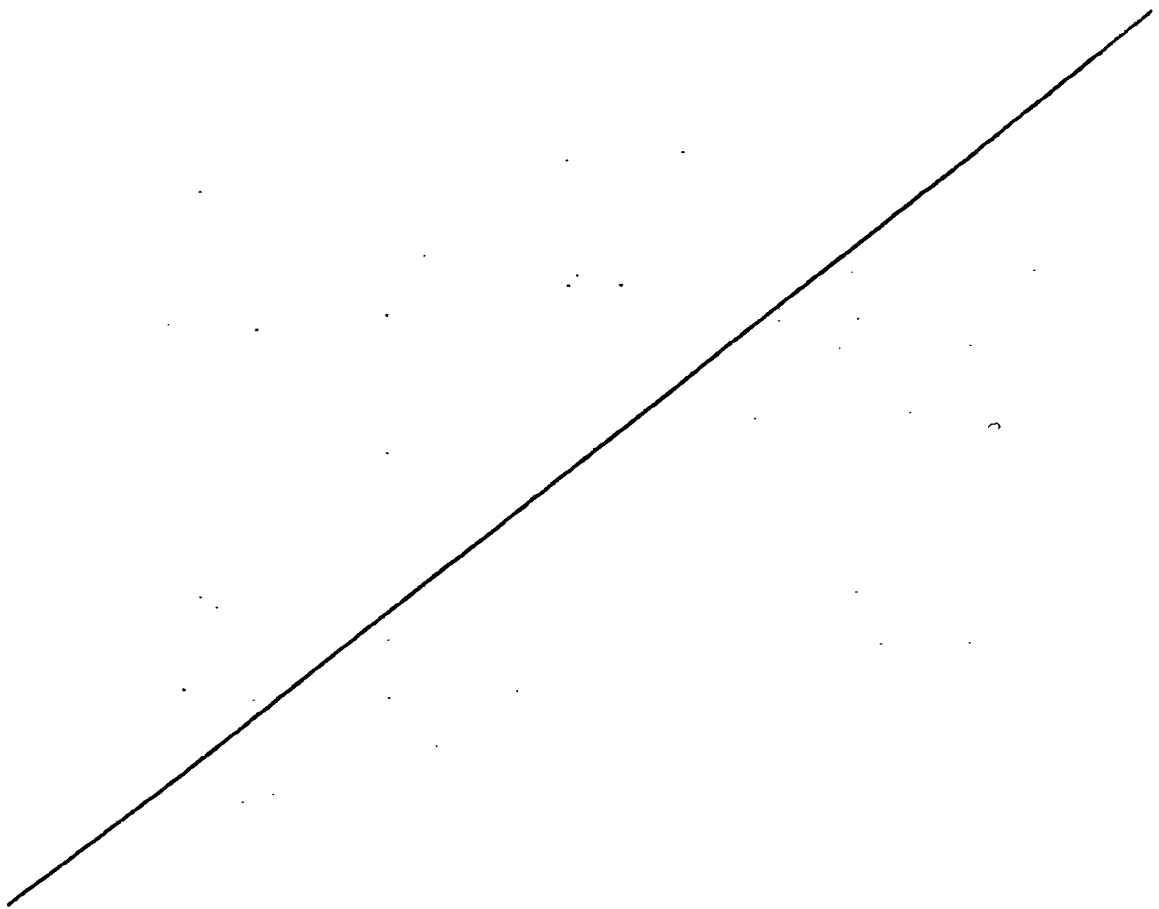
puis on hydrolyse ledit composé à l'aide d'un agent d'hydrolyse acide.

L'agent d'hydrolyse acide utilisé dans le procédé ci-dessus peut être, par exemple, l'acide chlorhydrique ou
5 l'acide paratoluène sulfonique.

La plupart des procédés qui viennent d'être décrits ci-dessus, conduisent à des composés dans lesquels la double liaison a la géométrie Z. Ce sont naturellement ces procédés qui sont les plus adaptés pour la préparation des composés
10 de formule (I') dans lesquels la double liaison a la géométrie Z.

D'excellents rendements sont obtenus comme le montre clairement la partie expérimentale exposée ci-après.

Les composés (II), (VI) et (VII), ainsi que les composés (IX) et (X), obtenus lors de la mise en oeuvre du procédé de l'invention sont des produits chimiques nouveaux.
15 L'invention a donc également pour objet ces produits, à titre de produits chimiques nouveaux, et plus particulièrement, à titre de produits intermédiaires nécessaires à la préparation
20 des composés de formule (I') tels que définis précédemment.



Exemple 1 : (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

- On mélange sous agitation 1,3 g d'acide (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique, 0,1 cm³ de pyridine et 15 cm³ de chlorure de méthylène puis l'on ajoute 1,05 g de dicyclohexylcarbodiimide. On ajoute ensuite 1,35 g de (S) α -hydroxy 3-phénoxy benzène acétonitrile en solution dans 5 cm³ de chlorure de méthylène. On agite 5 heures à la température ambiante, filtre l'insoluble et rince au chlorure de méthylène. On additionne le filtrat d'acide chlorhydrique 2N. On décante, lave à l'eau, sèche et amène à sec. On purifie l'huile obtenue par chromatographie sur silice (éluant : cyclohexane-acétate d'éthyle 95-5). On obtient ainsi 1,33 g du produit recherché.

$\alpha_D = + 42^\circ \pm 2^\circ$ (c = 0,7 benzène)

RMN CDCl₃ : ppm

- | | | |
|----|--------------|--|
| | 1,26 et 1,28 | H des méthyles en 2, |
| 20 | 1,97 - 2,11 | H du carbone en 1 du cyclopropane, |
| | 3,1 à 3,4 | H du carbone en 3 du cyclopropane, |
| | 6,5 à 6,9 | H du carbone en 1 du radical propenyl, |
| | 5,9 - 5,93 | H du carbone en 2 du radical propenyl, |
| | 6,3 | H du carbone portant le groupement CN, |
| 25 | 4,3 à 4,7 | H du radical trifluoroéthoxy. |

Dans l'exemple 1 l'acide utilisé est préparé comme suit :

Préparation I : Acide (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylique.

- 30 Stade A : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-(3-hydroxy 3-oxo 1-propényl) cyclopropane carboxylate du 1,1-diméthyléthyle.

- On introduit 26 g de (1R cis) 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl) cyclopropane carboxylate de 1,1-diméthyléthyl dans 175 cm³ de tétrahydrofurane anhydre. On ajoute ensuite à - 65°C 60 cm³ d'une solution de butyl lithium à 20% dans le cyclohexane. On agite 1 heure à - 60°C puis fait barboter un courant de gaz carbonique pendant une heure et demie, verse le mélange réactionnel dans l'eau glacée additionnée de soude N. On lave à l'éther. La phase aqueuse alcaline est

acidifiée à pH 4 et extraite à l'éther. On sèche les phases organiques, amène à sec sous pression réduite. On obtient ainsi un produit que l'on recristallise dans l'éther de pétrole (Eb 60-80°C). On obtient alors 8,3 g du produit recherché fondant à 144°C.

5 RMN CDCl₃ : ppm
 1,22 et 1,37 : protons des méthyles en 2 du cyclopropane,
 1,78 : proton en 1 et 3 du cyclopropane,
 1,47 : protons du terbutyle,
 10 8,25 : proton du groupement $\begin{array}{c} \text{C-OH} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

Stade B : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-oxo-3-(2,2,2-trifluoroéthoxy)-1-propynyl/cyclopropane carboxylate de 1,1-diméthyléthyle.

On introduit 4 g du produit préparé au stade A, 3,5 g
 15 de dicyclohexylcarbodiimide, dans une solution renfermant
 20 cm³ de chlorure de méthylène et 1 cm³ de pyridine. On maintient sous agitation le mélange réactionnel pendant une heure.
 On ajoute ensuite 2,15 g de trifluoroéthanol et 5 cm³ de chlorure de méthylène. On maintient sous agitation à 20°C
 20 pendant 16 heures. On filtre, et rince au chlorure de méthylène. On amène le filtrat à sec. On reprend à l'éther sulfurique, lave à l'acide chlorhydrique N puis à l'eau et sèche.
 On concentre et isole 5 g d'un produit que l'on chromatographie sur silice (éluant-benzène-acétate d'éthyle (95-5)). On obtient
 25 ainsi 3,5 g de produit recherché.

RMN CDCl₃ : ppm
 1,2 et 1,37 H des méthyles en 2,
 1,77 H des carbones en 1 et 3 du cyclopropane,
 1,43 H des méthyles du radical 1,1-diméthyléthyle,
 30 4,3 à 4,7 H du radical trifluoroéthoxy.

Stade C : Acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3-oxo-3-(2,2,2-trifluoroéthoxy)-1-propynyl/cyclopropane carboxylique.

On porte au reflux un mélange renfermant 3,3 g du produit préparé au stade précédent, 30 cm³ de toluène et
 35 100 mg d'acide paratoluène sulfonique. On maintient au reflux jusqu'à la fin du dégagement gazeux. On refroidit, lave à l'eau, sèche et amène à sec. On obtient ainsi 2,6 g du produit recherché que l'on utilise tel quel dans le stade suivant.

Stade D : Acide (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z)-3-oxo-3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique.

On place dans un ballon relié à un appareil à hydrogène 500 mg d'hydroxyde de palladium à 10% sur sulfate de baryum, et 5 cm³ d'acétate d'éthyle. On ajoute 2 g du produit préparé au stade précédent, 45 cm³ d'acétate d'éthyle et 0,5 cm³ de quinoléine. On hydrogène jusqu'à la fin d'absorption. On filtre le produit obtenu. On lave le filtrat à l'acide chlorhydrique N puis à l'eau, et amène à sec. On obtient 2 g d'un produit que l'on chromatographie sur silice (éluant cyclohexane, acétate d'éthyle, acide acétique (70-30-1)) On obtient ainsi 1,3 g du produit recherché.

Spectre RMN CDCl₃ ppm

1,3 et 1,32 H des méthyles en 2,
1,92 - 2,06 H du carbone en 1 du cyclopropane,
3,07 à 3,38 H du carbone en 3 du cyclopropane,
6,6 à 6,9 H du carbone en 1 du radical propényle,
5,9 - 6,0 H du carbone en 2 du radical propényle,
4,3 à 4,7 H du radical trifluoroéthoxy.

Exemple 2 : (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/(Z)-3-oxo-3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (1S) 2-diméthyl-4-oxo-3-(2-propényl) 2-cyclopenten-1-yle.

On mélange 1,9 g d'acide (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo-3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique, 12 cm³ de chlorure de méthylène et 100 mg de diméthylamino pyridine. On introduit ensuite 1,4 g de dicyclohexylcarbodiimide, puis 1,1 g de (S) 3-(2-propényl) 1-hydroxy 2-méthyl 4-oxo cyclopent-2-ène et 5 cm³ de chlorure de méthylène. On maintient sous agitation à la température ambiante pendant 2 heures. On élimine par filtration l'insoluble formé. On lave le filtrat à l'acide chlorhydrique 0,5 N, puis à l'eau, le sèche, et l'amène à sec. On obtient ainsi 3 g d'un produit que l'on chromatographie sur silice (éluant benzène-acétate d'éthyle (95-5)).

On obtient ainsi 2,2 g du produit recherché.

$\alpha_D = + 38^\circ \pm 2,5^\circ$ (c = 0,5% benzène)

Spectre RMN CDCl₃ ppm

1,29 et 1,32 H des méthyles en 2 du cyclopropane,
1,97 - 2,11 H en 1 du cyclopropane,
3,05 à 3,37 H en 3 du cyclopropane,

- 6,7 à 7 H du carbone en 1 du radical propényle,
 5,9 }
 6,1 } H du carbone en 2 du radical propényle,
 4,3 à 4,75 H du radical trifluoroéthoxy,
 5 5,7 H du cyclopentène en α du CO₂,
 2 H du méthyle porté par le cyclopentène,
 4,8 à 5,25 H en 3 du propényle porté par le cyclopentène.

Exemple 3 : (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z)-3-oxo 3-(phénylméthoxy)
 10 xy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (1S) α -cyano-3-phénoxy benzyle.

Stade A : Chlorure de l'acide (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo-3-(phénylméthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique.

On agite 5 heures sous courant d'azote, un mélange
 15 renfermant 1,6 g d'acide (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(phénylméthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique, 10 cm³ d'isoprène et 1 cm³ de chlorure de thionyle, concentre et obtient ainsi 2 g d'un produit que l'on utilise tel quel dans le stade suivant.

20 Stade B : (1R cis) 2,2-diméthyl-3/(Z)-3-oxo-3-(phénylméthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (1S) α -cyano-3-phénoxy benzyle.

On introduit 1 g du produit préparé au stade A dans une solution renfermant 700 mg de (S) α -hydroxy 3-phénoxy benzène acétonitrile, 20 cm³ de benzène et 0,6 cm³ de pyridine. On
 25 maintient le mélange réactionnel sous agitation pendant 16 heures, à la température ambiante, verse sur un mélange d'eau glacée et d'acide chlorhydrique N. On agite la suspension obtenue et extrait au benzène. On lave les extraits benzéniques, à
 30 l'eau, sèche, filtre et amène à sec. On obtient 1,5 g d'un produit que l'on chromatographie sur silice (éluant cyclohexane-acétate d'éthyle (8-2)).

On obtient ainsi 861 mg du produit recherché fondant à 83°C.

35 $\alpha_D = + 69^\circ \pm 5^\circ$ (c = 0,2% benzène)

Spectre RMN CDCl₃ ppm

1,25 H des méthyles en 2 du cyclopropane,
 6,33 H du carbone portant le groupement CN.

Préparation II : Acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3/(Z)-3-oxo-3-

(phényl méthoxy)-1-propényl/ cyclopropane carboxylique.

Stade A : (1R cis) 2,2-diméthyl-3/(Z)-2-carboxy-éthényl/ cyclopropane carboxylate de 1,1-diméthyléthyl.

- On hydrogène 2 g de (1R cis) 2,2-diméthyl 3/2-carboxy éthynyl/ cyclopropane carboxylate de 1,1-diméthyléthyl dans 40 cm³ d'acétate d'éthyle en présence de 0,38 g d'hydroxyde de palladium à 10% sur sulfate de baryum et 0,4 cm³ de quinoléine. On filtre, lave le filtrat à l'acide chlorhydrique 0,5 N, puis à l'eau jusqu'à neutralité, sèche, concentre à sec sous pression réduite et obtient 2 g du produit recherché fondant à 94°C.

Stade B : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo-3-(phényl méthoxy)-1-propényl/ cyclopropane carboxylate de 1,1-diméthyléthyle.

- On introduit 2,4 g du produit préparé au stade A dans 20 cm³ d'acétate d'éthyle. On ajoute ensuite 2,34 g d'O-benzyl N,N-diisopropyl isourée (décrit par ESCHIMDT et col Liebig Ann. Chem. 1965 685 161.). On agite 16 heures à la température ambiante, filtre et concentre le filtrat sous pression réduite. On obtient 4,3 g d'une huile jaunée que l'on chromatographie sur silice (éluant benzène-cyclohexane (7-3)). On obtient ainsi 2 g du produit recherché.

Spectre RMN CDCl₃ ppm

- | | | | |
|------|----|------|---|
| 1,22 | et | 1,28 | H des méthyles en 2 du cyclopropane, |
| 1,77 | - | 1,91 | H du carbone en 1 du cyclopropane, |
| 2,98 | à | 3,3 | H du carbone en 3 du cyclopropane, |
| 6,5 | à | 6,8 | H du carbone en 1 du radical propényle, |
| 5,8 | - | 6 | H du carbone en 2 du radical propényle, |
| 1,43 | | | H des méthyles du radical diméthyléthyle, |
| 5,1 | | | H du méthoxy du radical phénylméthoxy. |

- 30 Stade C : Acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo-3-(phényl-méthoxy)-1-propényl/ cyclopropane carboxylique.

- On porte à 90°C un mélange renfermant 2 g du produit préparé au stade précédent, 30 cm³ de toluène, 100 mg d'acide paratoluène sulfonique. On maintient sous agitation pendant 2 heures environ. On amène à sec et obtient 2 g d'un produit que l'on chromatographie sur silice (éluant : cyclohexane-acétate d'éthyle-acide acétique 60/40/1).

On obtient ainsi 1,4 g du produit recherché.

Spectre RMN CDCl₃ ppm

- 40 1,25 et 1,3 H des méthyles en 2 du cyclopropane,

1,84 - 1,98 H du carbone en 1 du cyclopropane,
 3,14 à 3,43 H du carbone en 3 du cyclopropane,
 6,4 à 6,77 H du carbone en 1 du radical propényle,
 5,98 H du carbone en 2 du radical propényle.

5 Exemple 4 : (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/(Z) 3-oxo-3-(phényl-méthoxy)-1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (1S)-2-méthyl-4-oxo-3(2-propényl) 2-cyclopenten-1-yle.

On introduit 1 g de chlorure d'acide (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo-3(phénylméthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique dans un mélange de 450 mg de (S) 3-(2-propényl) 1-hydroxy 2-méthyl 4-oxo cyclopent-2-en-1-yle, 20 cm³ de benzène et 0,6 cm³ de pyridine. On maintient sous agitation pendant 16 heures et verse le mélange réactionnel sur un mélange d'eau glacée et d'acide chlorhydrique N. On extrait au benzène, réunit les phases benzéniques, les lave à l'eau, sèche et amène à sec. On obtient 1,5 g d'un produit que l'on chromatographie sur silice (éluant : cyclohexane-acétate d'éthyle (8-2)).

On obtient ainsi 500 mg du produit recherché.

20 $\alpha_D = + 37^\circ \pm 2,5$ (c = 0,5% benzène)

Spectre RMN CDCl₃ ppm

1,27 et 1,31 H des méthyles en 2 du cyclopropane,
 1,87 - 2 H du carbone en 1 du cyclopropane,
 3,12 à 3,45 H du carbone en 3 du cyclopropane,
 25 5,8 à 6,8 H en 1 et 2 du radical propényl,
 5,2 H du méthoxy du radical phényl méthoxy,
 5,6 à 5,7 H du cyclopentène en α du CO₂,
 2 H du méthyle porté par le cyclopentène,
 4,8 à 5,2 H du propényle porté par le cyclopentène.

30 Exemple 5 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3/(Z)-3-oxo-3-phénoxy-1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

En opérant comme à l'exemple 1, à partir de 1,5 g d'acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3/(Z) 3-oxo-3-phénoxy-1-propényl/ cyclopropane carboxylique et 1,45 g de (S) α -hydroxy 3-phénoxy benzène acétonitrile, on obtient 1,8 g du produit recherché.

$\alpha_D = + 54^\circ \pm 2,5^\circ$ (c = 0,5% dans le benzène)

Spectre RMN CDCl₃ ppm

- 1,25 H en 2 du cyclopropane,
 1,97 - 2,12 H en 1 du cyclopropane,
 3,25 à 3,6 H en 3 du cyclopropane,
 6,6 à 7 H en 1 du radical propényle,
 5 6,1 - 6,3 H en 2 du radical propényle.
 6,9 à 7,7 H aromatiques du radical 3-phénoxy phényle.

Préparation III : acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3/(Z) 3-oxo 3-phénoxy-1-propényl/ cyclopropane carboxylique.

- Stade A : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/3-oxo-3-phénoxy-1-propy-
 10 nyl/ cyclopropane carboxylate de 1,1-diméthyléthyle.

- On dissout 25 g de (1R cis) 2,2-diméthyl 3-(2',2'-dibromovinyl) cyclopropane carboxylate de 1,1-diméthyl éthyle dans 250 cc de tétrahydrofuran. On introduit ensuite sous agitation à -65°C, 48 cm³ d'une solution à 20% de butyllithium
 15 dans le cyclohexane. On maintient l'agitation pendant une heure à -65°C et introduit 9,6 cm³ de chloroformiate de phényle. On maintient à nouveau sous agitation à -65°C, pendant une heure, et laisse revenir à la température ambiante tout en maintenant l'agitation. On verse sur une solution
 20 aqueuse saturée de phosphate monosodique, extrait à l'éther, lave à l'eau, sèche et obtient 24,6 g d'une huile que l'on purifie par chromatographie sur silice (éluant : cyclohexane - acétate d'éthyle (9-1)). On isole ainsi 14,4 g du produit recherché.

25 Spectre RMN CDCl₃ ppm

- 1,23 et 1,42 H des méthyles en 2 du cyclopropane,
 1,82 H en 1 et 3 du cyclopropane,
 1,5 H du radical diméthyl éthyle,
 7 à 7,6 H aromatiques.

- 30 Stade B : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z) 3-oxo-3-phénoxy-1-propényl/ cyclopropane carboxylate de 1,1-diméthyl éthyle.

- En présence de 800 mg d'hydroxyde de palladium sur sulfate de baryum, 0,8 cm³ de quinoléine et 20 cm³ d'acétate d'éthyle, on hydrogène 4 g du produit préparé au stade A en
 35 solution dans 60 cm³ d'acétate d'éthyle, on filtre et ajoute 200 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique 2N. On décante, lave à l'eau et sèche. On obtient 4,1 g d'une huile que l'on purifie sur silice (éluant : cyclohexane-acétate d'éthyle

(95-5)). On obtient 3,35 g du produit recherché.

Spectre RMN CDCl_3 ppm

5	1,23	et	1,3	H en 2 du cyclopropane,
	1,83	-	1,97	H en 1 du cyclopropane,
	3	à	3,33	H en 3 du cyclopropane,
	1,44			H du radical méthyléthyle,
	6,7	à	7	H en 1 du radical propényle,
	6,03	-	6,21	H en 2 du radical propényle,
	7	à	7,5	H aromatiques.

10 Stade C : acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3/(Z)-3-oxo-3-phénoxy-1-propényl/ cyclopropane carboxylique.

On porte un reflux un mélange de 3,3 g du produit préparé au stade précédent, 35 cm³ de toluène et 100 mg d'acide paratoluène sulfonique monohydraté. On arrête le reflux dès la fin du dégagement gazeux. On amène à sec sous pression réduite et obtient 3,4 g d'un produit que l'on chromatographie sur silice (éluant : cyclohexane-acétate d'éthyle-acide acétique (70-30-1)). On obtient 2,4 g du produit recherché fondant à 57°C.

Spectre RMN CDCl_3 ppm

20	1,25	à	1,33	H des méthyles en 2 du cyclopropane,
	1,9	-	2,04	H en 1 du cyclopropane,
	3,2	à	3,5	H en 3 du cyclopropane,
	6,6	à	6,9	H en 1 du propényle,
	6,0	-	6,2	H en 2 du propényle.

25 Exemple 6 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3/(Z)-3-oxo-3-phénoxy-1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (1S) 2-méthyl 4-oxo-3-(2-propényl) 2-cyclopenten-1-yle.

En opérant comme à l'exemple 2, à partir de 1,5 g d'acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3/(Z)-3-oxo-3-phénoxy-1-propényl/ cyclopropane carboxylique et 1 g de (S) 3-(2-propényl) 1-hydroxy 2-méthyl 4-oxo cyclopent-2-en-1-yle, on obtient 1,6 g du produit recherché.

$\alpha_D = + 66^\circ \pm 2,5$ (c = 0,5% benzène)

Spectre RMN CDCl_3 ppm

35	1,26	et	1,33	H en 2 du cyclopropane,
	1,95	-	2,09	H en 1 du cyclopropane,
	5,7			H du cyclopentène en α du CO_2 ,
	4,8	à	5,2	H en 3 du propényle porté par le cyclopentène,

40 2

H du méthyle porté par le cyclopentène,

6,1 à 6,7 H du propényle porté par le cyclopropane,
7 à 7,7 H aromatiques.

Exemple 7 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3/(Z)-3-oxo-3-méthoxy méthoxy
1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy
5 benzyle.

Stade A : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-(3-oxo-3-méthoxy méthoxy 1-
propynyl) cyclopropane carboxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy
benzyle.

On refroidit à +10°C une solution de 3 g de (1R cis)
10 2,2-diméthyl-3-(3-hydroxy 3-oxo 1-propynyl) cyclopropane car-
boxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy benzyle dans 30 cm³ de di-
méthylformamide anhydre, ajoute par fraction, 300 mg d'hydrure
de sodium à 61% dans l'huile puis en 15 minutes, 2,5 cm³ de so-
lution d'éther chlorométhylque préparée comme ci-dessous. On
15 agite pendant 2 heures, verse sur une solution aqueuse de phos-
phate monosodique et extrait à l'acétate d'éthyle, lave à l'eau
sèche et concentre à sec. On chromatographie le résidu sur si-
lice, élue avec un mélange : cyclohexane-acétate d'éthyle (75/
25) et recueille 2 g de produit attendu.

20 RMN CDCl₃, ppm

1,23 - 1,27 et 1,35 - 1,45 protons des méthyles en 2 du
cyclopropane,

1,95 protons en 1 et 3 du cyclopropane,

5,28 proton du méthylène du méthoxy méthoxyle,

25 3,5 proton du méthyle du méthoxy méthoxyle,

6,42 et 6,47 proton porté par le même carbone que CN,

6,92 à 7,58 protons aromatiques.

Préparation de la solution d'éther chlorométhylque.

On mélange 4,5 cm³ de méthylal et 0,52 cm³ de méth-
30 nol puis ajoute lentement 3,53 cm³ de chlorure d'acétyle. On
agite pendant 36 heures à température ambiante pour obtenir
la solution attendue.

Stade B : (1R cis) 2,2-diméthyl-3/(Z)-3-oxo-3-méthoxy méthoxy
1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy
35 benzyle.

On hydrogène 2,2 g de produit obtenu comme ci-dessus
dans 50 cm³ d'acétate d'éthyle en présence de 450 mg d'hydro-
xyde de palladium à 10% sur sulfate de baryum dans 30 cm³ d'a-
cétate d'éthyle et 0,5 cm³ de quinoléine. On filtre, lave le

filtrat à l'acide chlorhydrique N, à l'eau, sèche et amène à sec. On chromatographie le résidu sur silice, élue par un mélange : cyclohexane -acétate d'éthyle (8-2) et recueille 1,2 g de produit attendu.

5 $\alpha_D = + 41^\circ \pm 3$ (c = 0,3% CHCl₃)

RMN CDCl₃, ppm

1,27 - 1,28 et 1,33 - 1,35 protons des méthyles en 2 du cyclopropane,
 1,93 - 2,1 proton en 1 du cyclopropane,
 10 3,17 à 3,5 proton en 3 du cyclopropane,
 6,47 à 6,82 proton éthylénique en 1,
 5,85 - 6,0 et 5,88 - 6,1 proton éthylénique en 2,
 5,27 et 5,3 proton du CH₂ du méthoxy,
 3,47 et 3,5 protons du méthyle du méthoxy,
 15 6,4 porté par le même carbone que CN,
 6,92 à 7,67 protons aromatiques.

Le (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/-3-hydroxy 3-oxo 1-propynyl/ cyclopropane carboxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy benzyle utilisé au début de l'exemple peut être préparé d'une manière analogue à celle de l'ester (S) décrite plus loin, en utilisant l'alcool (RS) correspondant.

20 Exemple 8 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-cyano méthoxy 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

25 Stade A : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-cyano méthoxy 1-propynyl/ cyclopropane carboxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

30 On opère comme à l'exemple 7 en utilisant 2 cm³ de chloro-acétonitrile ; après extraction à l'éther et élution avec un mélange : cyclohexane-acétate d'éthyle (9-1), on obtient 2,69 g de produit attendu.

Stade B : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-cyano méthoxy 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

35 En opérant comme à l'exemple 7 au départ de 2,69 g du produit obtenu précédemment, on obtient 2,02 g de produit attendu après élution avec un mélange : cyclohexane-acétate d'éthyle (9-1).

40 Stade C : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-cyano méthoxy 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy

0048186

benzyle.

On chromatographie sur silice 1,4 g du produit ci-dessus, élue au chlorure de méthylène et obtient 0,41 g de produit attendu.

5 $\alpha_D = + 55^\circ \pm 1,5$ (c = 1% CHCl₃)

Exemple 9 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-éthoxyéthoxy 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

10 Stade A : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(3-oxo-3-éthoxyéthoxy 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

On refroidit à 0-+5°C, 2 g de (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/3-hydroxy 3-oxo 1-propényl) cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle, 20 cm³ de chlorure de méthylène et

15 0,7 cm³ d'éthoxy éthanol. On ajoute 1,1 g de dicyclohexylcarbodiimide, 5 cm³ de chlorure de méthylène et 15 mg de diméthyl aminopyridine. On agite 1 heure à +5°C et 2 heures à température ambiante. On filtre, concentre à sec le filtrat et chromatographie le résidu sur silice, élue par un mélange : cyclo-
20 hexane-acétate d'éthyle (75-25) et obtient 1,3 g de produit attendu.

RMN CDCl₃ ppm

1,22 - 1,32	protons des méthyles en 2 du cyclopropane,
1,93	protons en 1 et 3 du cyclopropane,
25 4,17 à 4,38	protons en 1 du COO-CH ₂ -CH ₂ -O
3,55 à 3,73	protons en 2 du COO-CH ₂ -CH ₂ -O
6,57	proton porté par le même carbone que CN
7 à 7,67	protons aromatiques
1,08 - 1,2 - 1,3 et 1,52 (q)	protons de l'éthyle

30 Stade B : (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z)-3-oxo 3-(éthoxy éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano-3-phénoxy benzyle.

En opérant comme à l'exemple 7, stade B, à partir de 1,3 g du produit obtenu ci-dessus on obtient 1,0 g de produit
35 attendu.

$\alpha_D = + 37^\circ,5 \pm 2,5$ (c = 0,5% CHCl₃)

Exemple 10 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3(RS)(1-1-1-trifluorométhyl éthoxy) 1-propényl cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

40 On opère comme au stade B de l'exemple 7 en utili-

sant 2,6 g de (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/3-oxo 3-((RS) 1,1,1-tri-fluorométhyl éthoxy) propynyl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle. Après élution par un mélange cyclohexane-acétate d'éthyle (9-1) on obtient 2,1 g de produit attendu.

$\alpha_D = + 44^\circ + 2$ (c = 0,4% benzène)

Préparation du (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/3-oxo 3-((RS) 1,1,1-tri-fluorométhyléthoxy) propynyl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

10 On opère comme au stade A de l'exemple 9 en utilisant 4,6 g de 1,1,1-trifluorométhyl éthanol et 3,8 g de (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/3-oxo 3-hydroxy propynyl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle pour obtenir, après élution par un mélange cyclohexane-acétate d'éthyle (8-2) 2,6 g de produit attendu.

Exemple 11 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/3-oxo 3-(2,2-difluoroéthoxy) propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

Stade A : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/3-oxo 3-(2,2-difluoroéthoxy) propynyl/ cyclopropane carboxylate de terbutyle.

20 En opérant comme au stade A de l'exemple 9 à partir de 5 g de (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/3-oxo 3-1-propynyl/ cyclopropane carboxylate de terbutyle et après élution par un mélange n-hexane-éther isopropylique (7-3) on obtient 5,25 g de produit attendu.

IR CHCl_3

$\text{C}\equiv\text{C}$ - conj 2232 cm^{-1}

$\text{C}=\text{O}$ ester 1725 cm^{-1}

asymétrique 1710 cm^{-1}

30 gem diméthyl { 1393 cm^{-1}
1380 cm^{-1}

terbutyle 1372 cm^{-1} .

Stade B : Acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/3-oxo 3-(2,2-difluoroéthoxy) 1-propynyl/ cyclopropane carboxylique.

35 On chauffe au reflux 5,2 g du produit obtenu ci-dessus, 500 mg d'acide paratoluène sulfonique dans 40 cm^3 de toluène pendant 25 minutes. Après refroidissement on ajoute 400 cm^3 d'éther, lave à l'eau, sèche la phase organique et concentre à sec pour obtenir 4,1 g de produit attendu.

Stade C : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(3-oxo 3-(2,2-difluoro-éthoxy) 1-propynyl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

- 5 En opérant comme au stade A de l'exemple 9 à partir de 4,1 g de l'acide obtenu ci-dessus et 4,5 g d'alcool (S) α -cyano 3-phénoxy benzylque on obtient, après élution par un mélange éther de pétrole (eb 40 -70°C) - éther isopropylique (6-4) 4,7 g de produit attendu.

IR CHCl_3

- 10 OH 3580 cm^{-1} gem di Me $\left\{ \begin{array}{l} 1392 \text{ cm}^{-1} \\ 1380 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$
- C \equiv C- conj 2235 cm^{-1}
- C=O ester 1755 cm^{-1}
- ester conj 1725 cm^{-1}

- 15 aromatiques $\left\{ \begin{array}{l} 1588 \text{ cm}^{-1} \\ 1488 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$

Stade D : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2-difluoro-éthoxy) propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

- 20 On hydrogène 4,7 g de produit obtenu ci-dessus de la même manière qu'au stade B de l'exemple 7. Après élution par un mélange n-Hexane - éther isopropylique (7-3) on obtient 3,2 g de produit attendu.

$\alpha_D = + 44^\circ \pm 2,5$ (c = 0,5% CHCl_3)

- 25 Exemple 12 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo-3-(2,2-dichloro-éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

Stade A : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo-3-(2,2-dichloroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de terbutyle.

- 30 On opère comme à l'exemple 9 stade A à partir de 4,8 g de (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z) 3-hydroxy 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de terbutyle et 2 cm^3 de 2,2-dichloroéthanol. Après élution par un mélange cyclohexane-acétate d'éthyle (9-1) on obtient 5,6 g de produit attendu.

- 35 Stade B : Acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo-3-(2,2-dichloro-éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique.

On opère comme au stade B de l'exemple 11 en partant de 5,6 g du produit ci-dessus et obtient 4,5 g de produit attendu.

Stade C : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo-3-(2,2-dichloroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S)α-cyano 3-phénoxy benzyle.

- 5 On opère comme au stade A de l'exemple 9 à partir de 3 g du produit obtenu en B et 2,25 g d'alcool de (S)α-cyano 3-phénoxy benzyle. Après élution par les mélanges cyclohexane-acétate d'éthyle (8-3) puis (9-1) on obtient 1,6 g de produit attendu.

$\alpha_D = + 54^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1% dans benzène)

- 10 Les exemples suivants sont préparés de manière analogue à celle décrite au stade A de l'exemple 9 à partir :
1°) de l'acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2-difluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique et de l'alcool correspondant.

- 15 Exemple 13 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2-difluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS)α-cyano 6-phénoxy 2-pyridyl méthyle.

$\alpha_D = + 50,5^\circ \pm 2^\circ$ (c = 0,8% CHCl₃)

- 20 Exemple 14 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2-difluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α-cyano 3-phénoxy benzyle.

$\alpha_D = + 117,5^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,6% CHCl₃)

- 25 Exemple 15 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2-difluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de /3-propargyl-2,5-dioxoimidazolidinyl/ méthyle.

$\alpha_D = + 18^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1% CHCl₃)

- Exemple 16 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2-difluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α-éthynyle 3-phénoxy benzyle.

- 30 $\alpha_D = + 47^\circ \pm 1,5$ (c = 1% CHCl₃)

L'acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2-difluoro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique a été préparé d'une manière analogue à celle décrite dans la préparation VI à partir de 2,2-difluoroéthanol.

- 35 2°) de l'acide (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/(Z)-3-oxo 3-(2-fluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique et de l'alcool correspondant.

Exemple 17 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-fluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (3-propargyl 2,5-dioxoimidazolidinyl) méthyle.

$$\alpha_D = + 18^\circ \pm 2^\circ \text{ (c = 1\% CHCl}_3\text{)}$$

Exemple 18 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-fluoro-éthoxy) -1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS) α -cyano (6-phénoxy 2-pyridyl) méthyle.

$$5 \quad \alpha_D = + 49,5^\circ \pm 2,5^\circ \text{ (c = 0,5\% CHCl}_3\text{)}$$

Exemple 19 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-fluoro-éthoxy) -1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α -méthyl 3-phénoxy benzyle.

$$\alpha_D = + 123^\circ \pm 1,5^\circ \text{ (c = 1\% CHCl}_3\text{)}$$

10 Exemple 20 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-fluoro-éthoxy) -1-propényl/ cyclopropane carboxylate de α -éthynyl 3-phénoxy benzyle.

$$\alpha_D = + 47^\circ \pm 1,5^\circ \text{ (c = 1\% CHCl}_3\text{)}$$

15 L'acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-fluoro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique a été préparé d'une manière analogue à celle décrite dans la préparation VI à partir du 2-fluoro éthanol.

3°) de l'acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro) propoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxy-
20 lique (préparation VI) et de l'alcool correspondant.

Exemple 21 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro) propoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α -éthynyl 3-phénoxy benzyle.

$$\alpha_D = + 31,5^\circ \pm 1,5^\circ \text{ (c = 1\% CHCl}_3\text{)}$$

25 Exemple 22 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro) propoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α -méthyl 3-phénoxy benzyle.

$$\alpha_D = + 97^\circ \pm 2^\circ \text{ (c = 1\% CHCl}_3\text{)}$$

30 Exemple 23 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro) propoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

$$\alpha_D = + 23,5^\circ \pm 2^\circ \text{ (c = 0,5\% benzène)}$$

Exemple 24 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro) propoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate
35 de 3,4,5,6-tétrahydrophthalimido méthyle.

$$\alpha_D = - 30^\circ \pm 1^\circ \text{ (c = 1\% CHCl}_3\text{)}$$

Exemple 25 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro) propoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS) cyano 6-phénoxy 2-pyridyl méthyle.

$$40 \quad \alpha_D = + 33,5^\circ \pm 2,5^\circ \text{ (c = 0,2\% CHCl}_3\text{)}$$

4°) de l'acide (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2,2-trifluoro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique (préparation I) et de l'alcool correspondant.

Exemple 26 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2,2-trifluoro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (3-propargyl 2,5-dioxoimidazolidinyl) méthyle.

$\alpha_D = - 4^\circ \pm 1^\circ$ (c = 1% benzène)

Exemple 27 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2,2-trifluoro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α -méthyl 3-phénoxy benzyle.

$\alpha_D = + 108,5^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1% CHCl₃)

Exemple 28 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2,2-trifluoro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de 3,4,5,6-tétrahydroptalimido méthyle.

$\alpha_D = + 2,5^\circ \pm 2$ (c = 0,5% CHCl₃)

Exemple 29 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2,2-trifluoro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α -éthynyl 3-phénoxy benzyle.

$\alpha_D = + 42^\circ \pm 1,5$ (c = 1% CHCl₃)

Exemple 30 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2,2-trifluoro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS)-cyano 6-phénoxy 2-pyridyl méthyle.

$\alpha_D = + 46,5^\circ \pm 2^\circ$ (c = 0,7% CHCl₃)

5°) du (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z) 3-hydroxy-3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle (préparation VII) et l'alcool correspondant

Exemple 31 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-trichloro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

$\alpha_D = + 42,5^\circ \pm 2$ (c = 0,5% benzène)

Exemple 32 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-chloro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

$\alpha_D = + 39^\circ \pm 4$ (c = 0,25% benzène)

Exemple 33 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-méthoxy éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

$\alpha_D = + 37,5^\circ \pm 2$ (c = 1% CHCl₃)

Exemple 34 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(RS) 1-cyano éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

$\alpha_D = + 64,5 \pm 3^\circ$ (c = 0,3% CHCl₃)

5 Exemple 35 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-fluoro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

$\alpha_D = + 48^\circ$ (c = 0,25% benzène)

10 Exemple 36 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-phénéthoxy 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

$\alpha_D = +46^\circ \pm 2^\circ$ (c = 0,5% benzène)

15 Exemple 37 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2-diméthyl dioxolanyl 4-(RS)-méthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

$\alpha_D = + 46^\circ \pm 2$ (c = 0,75% benzène)

6°) du (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-hydroxy 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy benzyle et de l'alcool correspondant.

20 Exemple 38 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-diméthyl amino éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

$\alpha_D = + 23^\circ \pm 3$ (c = 0,25% CHCl₃)

25 Le (1R,cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-hydroxy 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy benzyle utilisé au début de l'exemple précédent a été préparé d'une manière analogue à celle de l'ester (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle des préparations IV et VII.

30 7°) du (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-hydroxy 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α -méthyl 3-phénoxy benzyle (préparation VIII) et de l'alcool correspondant.

Exemple 39 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-méthoxy éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α -méthyl 3-phénoxy benzyle.

35 RMN CDCl₃ ppm

1,22 - 1,25

protons des méthyles en 2 du cyclopropane

1,45 - 1,55

protons du méthyle de l'ester en 1 du cyclopropane

5,7 à 6,0

proton du benzyle

3,42 protons du méthoxyle
 4,22 à 4,38 protons en 1 de l'ester en 3 du cyclopropane
 3,55 à 3,72 protons en 2 de l'ester en 3 du cyclopropane

5

5,85 - 6,05 et 6,32 à 6,8 protons éthyléniques

Exemple 40 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(1-méthoxy 1-trifluorométhyl éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

10

Sous atmosphère inerte on agite 1,02 g de (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-chloro 3-oxo 1-propényl) cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle et 9 cm³ de chlorure de méthylène. On ajoute 1,12 g de 1-méthyl 1-trifluorométhyl éthanol et maintient l'agitation pendant 48 heures à température ambiante. On concentre à sec sous pression réduite, chromatographie le résidu sur silice, élue par un mélange : hexane-éther éthylique (8-2) et obtient 250 mg de produit attendu $F \sim 59^{\circ}\text{C}$.

15

$\alpha_D = + 57^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (c = 0,4% benzène)

20

Le (1R,cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-chloro 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle utilisé au départ de l'exemple 40 a été préparé par action du chlorure de thionyle sur le (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-hydroxy-3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -

25

cyano 3-phénoxy benzyle préparation VII.

Exemple 41 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(1-trifluorométhyl 1-méthyl propyloxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

30

On dissout 900 mg de (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-chloro-3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle dans 3 cm³ de chlorure de méthylène, ajoute 1 cm³ de 1-trifluorométhyl 1-méthyl propanol et agite pendant 16 heures à température ambiante sous atmosphère inerte et à l'abri de l'humidité. Après 3 jours à température ambiante on lave le mélange réactionnel avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodum puis à l'eau, sèche et concentre à sec. On chromatographie le résidu sur silice élue par un mélange hexane-éther éthylique (8-2) et obtient 570 mg de produit attendu.

35

Exemple 42 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2,3-dihydroxy propyloxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

On chauffe au reflux 4,65 g de (1R cis) 2,2-diméthyl-
 5 3-/(Z)-3-oxo 3-(2,2-diméthyl dioxolanyl 4-(RS)- méthoxy) 1-pro-
 pényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy ben-
 zyle (exemple 37), 46 cm³ de dioxanne, 9 cm³ d'eau et 0,45 g
 d'acide paratoluène sulfonique pendant 45 minutes. On élimine
 la majorité du dioxanne par distillation à 40°C sous pression
 10 réduite, reprend le résidu par 150 cm³ de chlorure de méthylène
 et 25 cm³ d'eau. On agite, décante, lave la phase organique à
 l'eau, sèche et concentre à sec sous pression réduite. On chro-
 matographie le résidu sur silice, élue par un mélange cyclohe-
 xane-acétate d'éthyle (3-7) et obtient 3,85 g de produit atten-
 15 du

$$\alpha_D = + 53^\circ \pm 2,5^\circ \text{ (c = 0,5\% CHCl}_3\text{)}$$

Exemple 43 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-tétrahy-
 dropyranyloxyéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de
 (RS) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

20 Stade A : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-tétrahydro-
 pyranyloxyéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS)
 α -cyano 3-phénoxy benzyle.

On opère de manière analogue à celle décrite au stade
 A de l'exemple 7, au départ de 2,3 g de (1R cis) 2,2-
 25 diméthyl-3-/(Z)-3-hydroxy-3-oxo 1-propényl/ cyclopropane car-
 boxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy benzyle et de 7,5 g de 1-
 bromo 2-(2-tétrahydropyranyl) oxy éthane. On obtient 1,8 g de
 produit attendu après chromatographie sur silice dans le mé-
 lange cyclohexane-acétate d'éthyle (75-25).

30 Stade B : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-tétrahydro-
 pyranyloxyéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS)
 α -cyano 3-phénoxy benzyle.

On opère de manière analogue à celle décrite au
 stade B de l'exemple 7, au départ du produit obtenu au stade
 35 A di-dessus. On obtient après purification par chromatographie
 dans le mélange cyclohexane-acétate d'éthyle (80-20), 1,3 g de
 produit attendu.

$$\alpha_D = + 33^\circ \pm 1^\circ \text{ (c = 1\% CHCl}_3\text{)}$$

- le (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-hydroxy 3-oxo 1-propényl/

cyclopropane carboxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy benzyle utilisé au début de l'exemple précédent a été préparé d'une manière analogue à celle de l'ester (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle de la préparation IV.

- 5 Exemple 44 : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(2-hydroxy éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

On mélange 0,85 g de produit obtenu à l'exemple 43, 17 cm³ d'éthanol, 5 cm³ de dioxanne, 1 cm³ d'eau et 4 cm³ d'acide chlorhydrique 2N puis agite à 20°C pendant 3 heures. On ajoute ensuite 1 cm³ de triéthylamine, évapore à sec, reprend par un mélange eau-glace, extrait au chlorure de méthylène, lave l'extrait à l'eau, le sèche et évapore le solvant. On chromatographie le résidu sur silice en éluant au mélange cyclohexane-acétate d'éthyle (65-35) et obtient 0,65 g de produit attendu.

$$\alpha_D = + 42,5^\circ \pm 2,5^\circ \text{ (c = 0,5\% CHCl}_3\text{)}$$

- Les composés suivants peuvent aussi être obtenus selon le procédé de l'invention, au départ des acides et alcools correspondants :

- 20 - le (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(1,1,1,3,3,3-hexa fluoro propoxy) propényl/ cyclopropane carboxylate de 3-phénoxy benzyle.

$$\alpha_D = + 26,5^\circ \pm 2,5^\circ \text{ (c = 0,5\% CHCl}_3\text{)}$$

- 25 - le (1R cis) 2,2-diméthyl-3-/(Z)-3-oxo 3-(1,1,1,3,3,3-hexa fluoro propoxy) propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy 4-fluoro benzyle.

$$\alpha_D = + 27^\circ \pm 2^\circ \text{ (c = 0,8\% benzène).}$$

- 30 Préparation IV : (1R cis) 2,2-diméthyl-3-(3-oxo 3-hydroxy 1-propényl) cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

Stade A : (1R cis) 2,2-diméthyl 3/2-carboxy éthynyl/ cyclopropane carboxylate de t-terbutyle :

- 35 On introduit 26 g de (1R cis) 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl) cyclopropane carboxylate de t-terbutyle dans 175 cm³ de tétrahydrofurane anhydre. On ajoute ensuite à -65°C 60 cm³ d'une solution de butyl lithium à 20% dans le cyclohexane. On agite 1 heure à -60°C puis fait barboter un courant de gaz carbonique pendant 1 heure et demie, verse le mélange réac-

tionnel dans l'eau glacée additionnée de soude N. On lave à l'éther. La phase aqueuse alcaline est acidifiée à pH 4 et extraite à l'éther. On sèche les phases organiques, amène à sec sous pression réduite. On obtient ainsi un produit que l'on recristallise dans l'éther de pétrole (Eb 60-80°C). On obtient alors 8,3 g du produit recherché fondant à 144°C.

RMN CDC1₃ ppm

	1,22 et 1,37	protons des méthyles en 2 du cyclopropane
	1,78	proton en 1 et 3 du cyclopropane
10	1,47	protons du terbutyle
	8,25	proton du groupement $\begin{array}{c} \text{-C-OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$

Stade B : (1R cis) 2,2-diméthyl 3-(2,2,2-trichloroéthoxycarbonyl éthynyl) cyclopropane carboxylate de terbutyle.

On introduit 6,2 g de dicyclohexylcarbodiimide dans une solution renfermant 7,15 g de (1R cis) 2,2-diméthyl 3-(2-carboxyéthynyl) cyclopropane carboxylate de terbutyle et 80 mg de diméthylaminopyridine dans 35 cm³ de chlorure de méthylène. On agite le mélange réactionnel pendant 10 minutes et ajoute 4,5 g de 2,2,2-trichloroéthanol. On maintient sous agitation pendant une heure et élimine par filtration le précipité formé. On lave le filtrat à l'acide chlorhydrique N puis à l'eau jusqu'à neutralité, le sèche et l'amène à sec. On obtient 14 g d'une huile que l'on chromatographie sur silice en éluant par le mélange benzène-acétate d'éthyle (97-3). On isole ainsi 9 g du produit recherché fondant à 70 - 71°C.

Stade C : acide (1R cis) 2,2-diméthyl 3-(2,2,2-trichloroéthoxycarbonyl éthynyl) cyclopropane carboxylique.

On porte au reflux pendant une heure un mélange renfermant 11,4 g du produit préparé selon le stade B, 120 cm³ de toluène et 300 mg d'acide paratoluène sulfonique. On laisse revenir à la température ambiante, lave le mélange réactionnel à l'eau, le sèche, et l'amène à sec. On obtient ainsi 9,5 g du produit recherché que l'on utilise tel quel pour le stade suivant.

Stade D : (1R cis) 2,2-diméthyl 3-(2,2,2-trichloro éthoxy carbonyl éthynyl) cyclopropane carboxylate de (S)α-cyano 3-phénoxy benzyle.

On ajoute 6,2 g de dicyclohexylcarbodiimide dans une

solution renfermant 9,5 g du produit préparé au stade C, 30 cm³ de chlorure de méthylène et 3 cm³ de pyridine. On agite le mélange réactionnel pendant une demi-heure et ajoute 6,8 g d'alcool (S) α -cyano 3-phénoxy benzylique. On maintient sous agitation pendant une heure et demie. On élimine par filtration, l'insoluble formé. On lave le filtrat à l'acide chlorhydrique N puis à l'eau jusqu'à neutralité. On le sèche, le filtre et l'amène à sec. On obtient 16,3 g d'une huile que l'on chromatographie sur silice en éluant par le mélange benzène-acétate d'éthyle (97-3). On isole ainsi 12 g du produit recherché fondant à 101°C.

Stade E : (1R cis) 2,2-diméthyl 3-(3-hydroxy 3-oxo 1-propényl) cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle.

On introduit 5,9 g de poudre de zinc dans une solution renfermant 6,5 g du produit préparé au stade D, 23,4 cm³ d'acide acétique et 2,6 cm³ d'eau. On maintient le mélange sous agitation pendant une heure. On filtre et décante le filtrat. On lave la phase organique à l'eau et extrait la phase aqueuse au chlorure de méthylène. On réunit les solutions chlorométhyléniques, les sèche, les filtre et les amène à sec. On obtient ainsi 4,7 g de produit brut utilisé tel quel.

Préparation V : (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/(Z) (3-hydroxy 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de terbutyle :

On hydrogène 2 g de (1R cis) 2,2-diméthyl 3/2-carboxy éthynyl/ cyclopropane carboxylate de terbutyle préparé au stade A de la préparation IV dans 40 cm³ d'acétate d'éthyle en présence de 0,38 g d'hydroxyde de palladium à 10% sur sulfate de baryum et 0,4 cm³ de quinoléine. On filtre, lave le filtrat à l'acide chlorhydrique 0,5 N puis à l'eau jusqu'à neutralité, sèche, concentre à sec sous pression réduite et obtient 2 g du produit recherché fondant à 94°C.

Préparation VI : l'acide (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/(Z) 3-oxo 3-(-2(1,1,1,3,3,3 hexafluoro) propoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique.

Stade A : (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/(Z) 3-oxo 3-(-2(1,1,1,3,3,3 hexafluoro propoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de terbutyle.

On opère comme au stade A de l'exemple 9, en utili-

sant 3,6 g de (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/(Z) 3-hydroxy 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de terbutyle (préparation V) et 3 g d'hexafluoro isopropanol. Après élution par un mélange : benzène-cyclohexane (4-6) on obtient 4,9 g de produit attendu F = 92°C.

Stade B : 1'acide (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/(Z) 3-oxo 3-(-2(1,1,1,3,3,3-hexafluoro) propoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylique.

On opère comme à l'exemple 11 stade B, à partir de 4,9 g du produit obtenu ci-dessus et obtient 4,2 g de produit attendu.

IR CHCl₃

OH	acide mono	}	3500 cm ⁻¹
	+ dimère		
C=O	ester conj	{	1755 cm ⁻¹ épaulement
			1744 cm ⁻¹ maxi
15	acide		1695 cm ⁻¹
	C=C conj		1627 cm ⁻¹
	gem. diméthyl		1380 cm ⁻¹ épaulement

Préparation VII : (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/(Z) 3-hydroxy 3-oxo 1-propényl cyclopropane carboxylate de (S) α-cyano 3-phénoxy benzyle.

On hydrogène 4,7 g de (1R cis) 2,2-diméthyl 3-(2-carboxy éthylyl) cyclopropane carboxylate de (S) α-cyano 3-phénoxy benzyle (préparation IV) dans 45 cm³ d'acétate d'éthyle en présence de 500 mg d'hydroxyde de palladium à 10% sur sulfate de baryum et 6,5 cm³ de quinoléine. On filtre, lave le filtrat à l'acide chlorhydrique N, puis à l'eau jusqu'à neutralité, sèche et amène à sec. On obtient 5,1 g d'une huile que l'on chromatographie sur silice en éluant par le mélange hexane, acétate d'éthyle, acide acétique (70-30-1). On obtient ainsi 3,8 g du produit recherché.

Préparation VIII : (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/(Z) 3-hydroxy 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α-méthyl 3-phénoxy benzyle.

Stade A : (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trichloro éthoxy) propynyle/ cyclopropane carboxylate de (R) α-méthyl 3-phénoxy benzyle.

On opère comme au stade D de la préparation IV, en utilisant 6 g d'acide (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/3-oxo 3-(2,2,2-trichloroéthoxy) propynyle/ cyclopropane carboxylique et 4,1 g de 1-(R)(-3-phénoxy phényle) éthanol. On obtient après chromatographie dans un mélange cyclohexane -acétate d'éthyle (8-2), 4,38 g de produit attendu.

Stade B : (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/3-oxo 3-hydroxy propynyle/ cyclopropane carboxylate de (R)α-méthyl 3-phénoxy benzyle.

A 4,16 g de produit obtenu ci-dessus dissous dans 4 cm³ de chlorure de méthylène on ajoute 45 cm³ d'acide acétique à 10% d'eau et 0,53 g de poudre de zinc et agite 30 minutes à température ambiante, ajoute à nouveau 0,53 g de poudre de zinc jusqu'à fin de réaction (4 fois). Après 3 heures de contact on filtre et extrait au chlorure de méthylène. On lave la phase organique à l'eau, sèche, concentre à sec par entraînement azéotropique au toluène et obtient 3,05 g de produit attendu.

Stade C : (1R cis) 2,2-diméthyl 3-/3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R)α-méthyl 3-phénoxy benzyle.

On opère comme au stade B de l'exemple 7, au départ du produit obtenu au stade B ci-dessus et obtient 2,9 g de produit attendu brut, utilisé tel quel.

Exemples de Compositions

Exemple A : Préparation d'un concentré soluble.

On effectue un mélange homogène de :

Produit de l'exemple 1	0,25 g
Butoxyde de pipéronyle	1 g
Tween 80	0,25 g
Topanol A	0,1 g
Eau	98,4 g

Exemple B : Préparation d'un concentré émulsifiable.

On mélange intimement :

Produit de l'exemple 1	0,015 g
Butoxyde de pipéronyle	0,5 g
Topanol A	0,1 g
Tween 80	3,5 g
Xylène	95,885 g

Exemple C : Préparation d'un concentré émulsifiable.

On effectue un mélange homogène de :

	Produit de l'exemple 1	1,5 g
	Tween 80	20 g
	Topanol A	0,1 g
5	Xylène	78,4 g

Exemple D : Préparation d'une composition fumigène.

On mélange d'une façon homogène :

	Produit de l'exemple 1	0,25 g
	Poudre de tabu	25 g
10	Poudre de feuilles de cèdre	40 g
	Poudre de bois de pin	33,75 g
	Vert brillant	0,5 g
	p-nitrophénol	0,5 g

Etude de l'activité des composés selon l'invention sur les parasites.

1°) : Etude de l'effet létal sur mouches domestiques.

Les insectes tests sont des mouches domestiques femelles âgées de 4/5 jours. On opère par application topique de 1 µl de solution acétonique du produit sur le thorax dorsal des insectes à l'aide du micro manipulateur d'Arnold. On utilise 50 individus par dose et par traitement. On effectue le contrôle de mortalité vingt-quatre heures après traitement.

Le résultat obtenu exprimé en DL 50 ou dose (en nanogrammes) nécessaire pour tuer 50% des insectes, est le suivant :

Produit de l'exemple	DL 50 (ng par individu)
1	1,115
23	0,962
29	0,825

Conclusion : sur le test utilisé, les produits des exemples 1, 23 et 29 présentent une activité remarquable.

2°) : Etude de l'effet sur larves de Spodoptera litto-
ralis.

Les essais sont effectués par application topique d'une solution acétonique du produit à tester à l'aide du micro manipulateur d'Arnold sur le thorax dorsal des larves. On utilise 15 larves par dose de produit à tester. Les larves utilisées sont des larves du quatrième stade larvaire, c'est-à-dire
 5 âgées d'environ 10 jours lorsqu'elles sont élevées à 24°C et 65% d'humidité relative. Après traitement, les individus sont placés sur un milieu nutritif artificiel (milieu de Poitout).

On effectue le contrôle des mortalités 48 heures
 10 après traitement.

Le résultat expérimental obtenu est le suivant :

Composé de l'exemple	:	DL 50 (ng par individu)
1	:	4,699
35	:	0,544

Conclusion : sur le test utilisé, les produits des exemples 1 et 35 présentent une bonne activité.

15 3°) : Etude de l'activité de choc sur mouche domestique.

Les insectes tests sont des mouches domestiques femelles âgées de 4/5 jours. On opère par pulvérisation directe en chambre de Kearns et March en utilisant comme solvant un mélange en volumes égaux d'acétone et d'isopar L (quantité
 20 de solution utilisée 2 X 0,2 cm³). On utilise environ 50 insectes par dose de traitement. On effectue les contrôles toutes les minutes jusqu'à 10 minutes, puis à 15 minutes et l'on détermine le KT 50 par les méthodes habituelles.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Produit de l'exemple	KT 50 en mn	Concentration g/l
1	3,534	1
2	3,608	0,25
26	1,550	0,25
30	3,498	1
35	2,894	1

Conclusion : sur le test utilisé, les produits des exemples 1, 2, 26, 30 et 35 présentent une bonne activité.

4°) : Etude de l'activité par contact tarsal sur blatte germanique. (composé de l'exemple 1)

5 Les insectes testés sont des mâles de blatte germanique (Blatella germanica). On opère par dépôt d'une solution acétonique de concentration déterminée sur le fond d'une boîte de Petri de 20 cm de diamètre. Après séchage on laisse séjourner 20 mâles de blattes par concentration durant 1 heure
10 puis on transfère les insectes sur milieu sain et on contrôle leur mortalité à 24 h, 48 h, 3 et 5 jours.

Le résultat exprimé en concentration létale 50 (CL 50) donne, pour le produit considéré, 0,216 mg/m².

Conclusion : d'après le test utilisé le produit présente une
15 très bonne activité.

5°) : Activité sur Tétranychus urticae. (composé de l'exemple 1)
Essai adulticide

On utilise des plants de haricot comportant deux feuilles cotylédonaire. Ces plants sont traités au pistolet
20 Fisher avec une solution acétonique du produit. Après séchage 25 femelles de l'acarien Tétranychus urticae sont disposées par feuilles soit 50 individus par dose expérimentée par plant. Les contrôles d'efficacité sont effectués après 1, 24, 48 et 72 heures de contact.

25 A la dose de 2,8 mg/l le produit présente une très bonne activité.

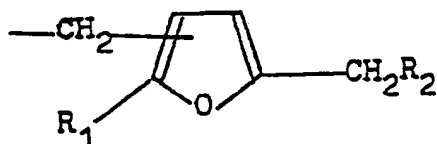
Revendications :

1) - Sous toutes les formes isomères possibles ou sous forme de mélanges, les composés de formule (I')

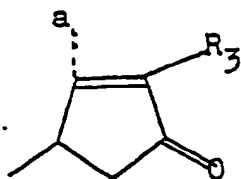


dans laquelle A' représente

- 5 - soit un radical alcoyle renfermant de 1 à 18 atomes de carbone,
- soit un radical benzyle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par les radicaux alcoyles comportant de 1 à 4 atomes de carbone, les
- 10 radicaux alcényles comportant de 2 à 6 atomes de carbone, les radicaux alcényloxy comportant de 2 à 6 atomes de carbone, les radicaux alcadiényles comportant de 4 à 8 atomes de carbone, le radical méthylène dioxy et les atomes d'halogène,
- 15 - soit un groupement



- dans lequel le substituant R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et le substituant R₂ un aryle monocyclique ou un groupement -CH₂-C≡CH et notamment un
- 20 groupement 5-benzyl 3-furyl méthyle,
- soit un groupement



- dans lequel a représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et R₃ représente un radical organique aliphatique comportant de 2 à 6 atomes de carbones et une ou
- 25

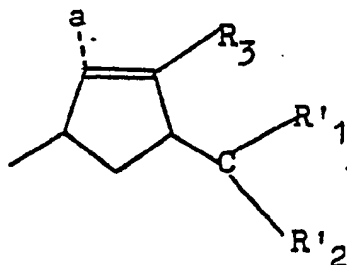
plusieurs insaturations carbone-carbone et notamment le radical

$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$,

$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,

- soit un groupement

5

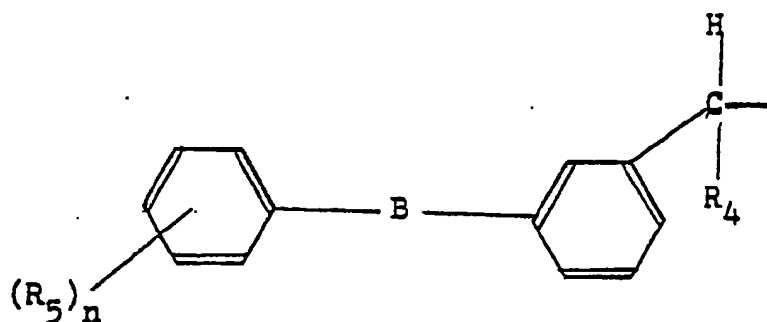


dans lequel a représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_3 conserve la même signification que précédemment, R'_1 et R'_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alcoyle ren-

10 fermant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical aryle comportant de 6 à 10 atomes de carbone, un groupement alcoyl-oxycarbonyl comportant de 2 à 5 atomes de carbone, ou un groupement cyano,

- soit un groupement

15



dans lequel B représente un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement

$\text{O}=\text{C}-$ ou $-\text{CH}_2-$ et R_4 représente un atome d'hydrogène, un radical $-\text{C}\equiv\text{N}$, un radical méthyle, un radical $-\text{CONH}_2$, un radi-

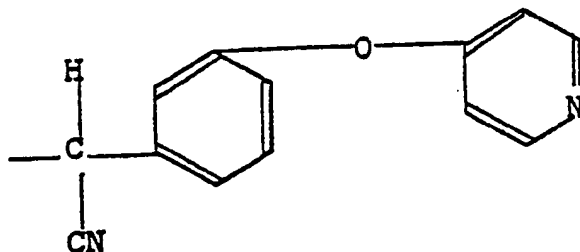
20 cal $-\text{CSNH}_2$ ou un radical $-\text{C}\equiv\text{CH}$, R_5 représente un atome d'halogène ou un radical méthyle et n représente un nombre égal à 0, 1 ou 2, et notamment le groupement 3-phénoxy benzyle,

α -cyano 3-phénoxy benzyle, α -éthynyl 3-phénoxy benzyle,

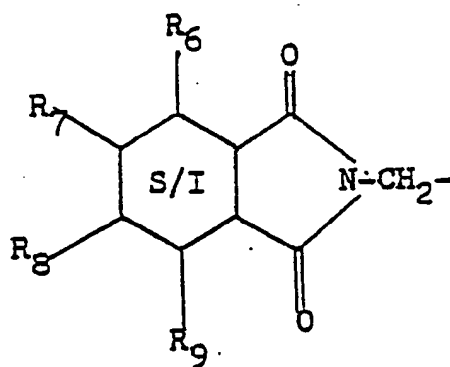
3-benzoyl benzyle, 1-(3-phénoxy phényl) éthyle ou α -thioamido

25 3-phénoxy benzyle,

- soit un groupement

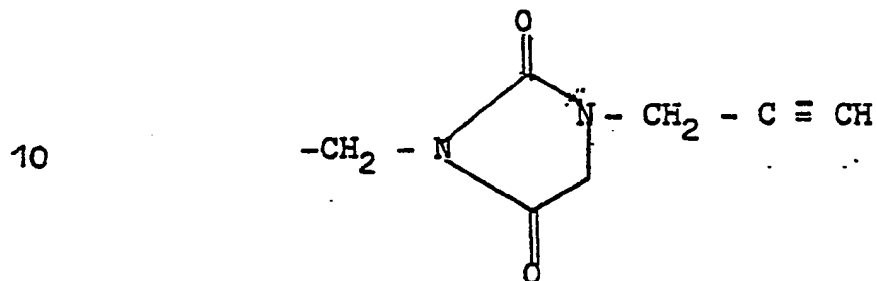


- soit un groupement

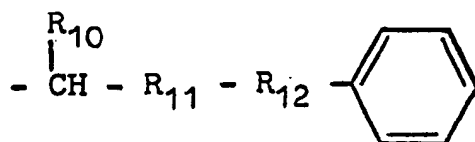


5 dans lequel les substituants R_6 , R_7 , R_8 , R_9 représentent un atome d'hydrogène, un atome de chlore, ou un radical méthyle et dans lequel S/I symbolise un cycle aromatique ou un cycle analogue dihydro ou tétrahydro,

- soit un groupement

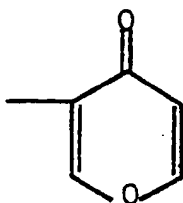


- soit un groupement



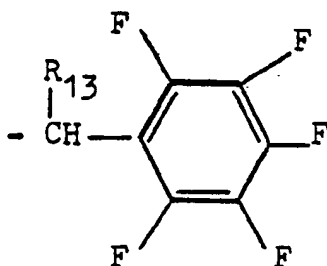
dans lequel R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un radical CN, R_{12} représente un radical $-\text{CH}_2-$ ou un atome d'oxygène, R_{11} représente un radical thiazolyle ou thiadiazolyle dont la liaison avec $-\text{CH}-$ peut se trouver à l'une quelconque des

- 5 positions disponibles, R_{12} étant lié à R_{11} par l'atome de carbone compris entre l'atome de soufre et un atome d'azote,
 - soit un groupement



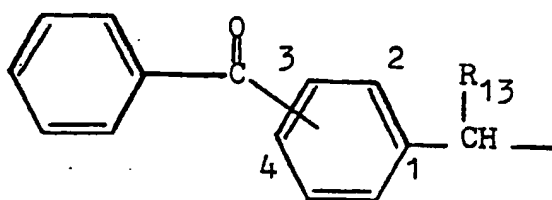
- soit un groupement

10



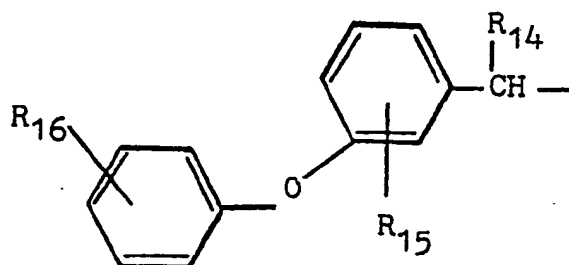
dans lequel R_{13} représente un atome d'hydrogène ou un radical CN,

- soit un groupement



- 15 dans lequel R_{13} est défini comme ci-dessus, et le radical benzoyle est en position 3 ou 4,

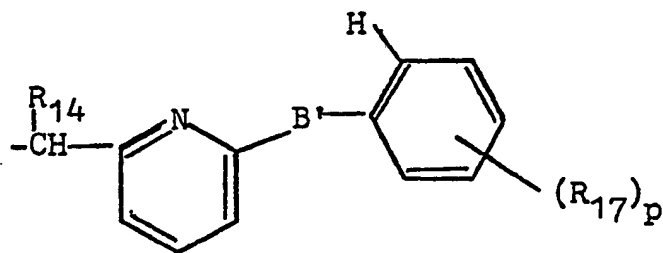
- soit un groupement



dans lequel R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical

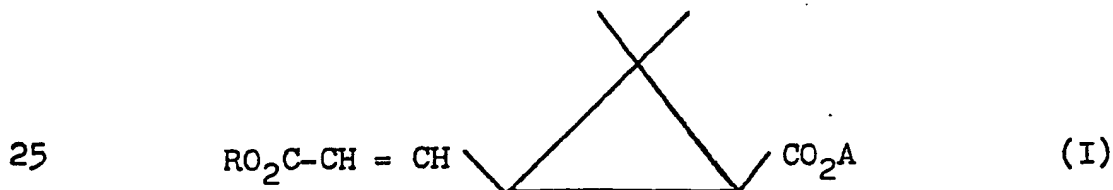
méthyle, éthynyle ou cyano et R_{15} et R_{16} , différents, représentent un atome d'hydrogène, de fluor ou de brome,

- soit un groupement



- 5 dans lequel R_{14} est défini comme ci-dessus, chacun des R_{17} représente indépendamment un groupement alcoyle renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoxy renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoylthio renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoyl sulfonyl renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, trifluorométhyl, 3,4-méthylène dioxy, chloro, fluoro ou bromo, p représente un nombre égal à 0, 1 ou 2 et B' représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et R représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 18 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels identiques ou différents, ou un groupement aryle, renfermant de 6 à 14 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels identiques ou différents, ou un radical hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels identiques ou différents, composés dans lesquels la double liaison a la géométrie Z ou E.

2) - Sous toutes les formes isomères possibles ou sous forme de mélanges, les composés de formule (I'), tels que définis à la revendication 1, répondant à la formule (I)

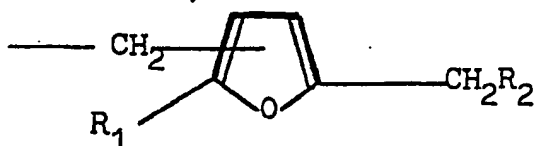


dans laquelle A représente

- soit un radical alcoyle renfermant de 1 à 18 atomes de carbone,
- soit un radical benzyle éventuellement substitué tel que défini à la revendication 1,

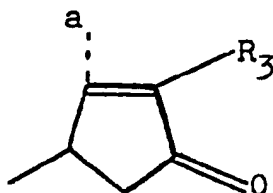
- soit un groupement

0048186



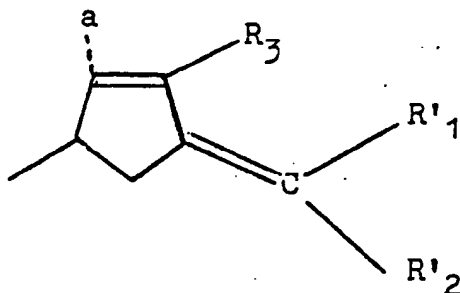
dans lequel les substituants R_1 et R_2 sont tels que définis à la revendication 1,

5 - soit un groupement



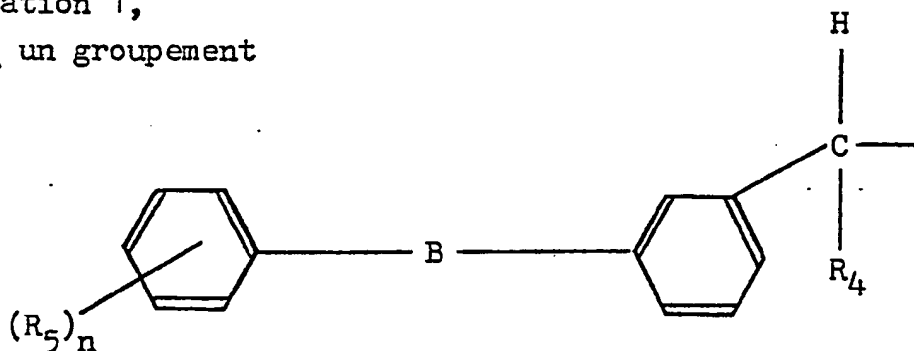
dans lequel a et R_3 sont tels que définis à la revendication 1,

- soit un groupement



10 dans lequel a , R'_1 , R'_2 et R_3 sont tels que définis à la revendication 1,

- soit un groupement

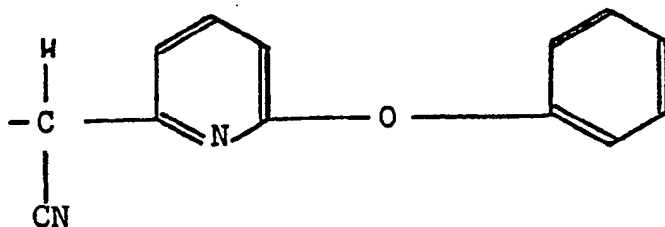


dans lequel B représente un atome d'oxygène, un groupement

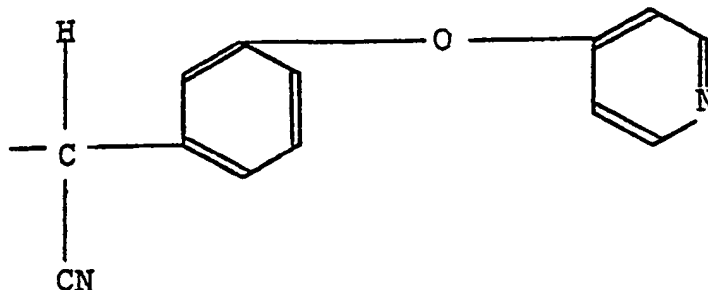
15 $\overset{O}{\parallel}C -$ ou $-CH_2-$, R_4 est tel que défini à la revendication 1,

R_5 représente un atome de chlore ou un radical méthyle et n représente un nombre égal à 0, 1 ou 2, et notamment le groupement 3-phénoxy benzyle, α -cyano 3-phénoxy benzyle ou α -éthynyl 3-phénoxy benzyle,

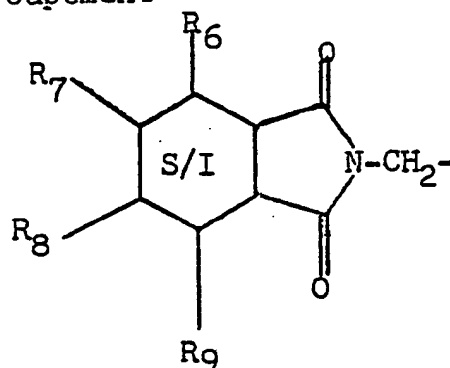
- soit un groupement



- soit un groupement

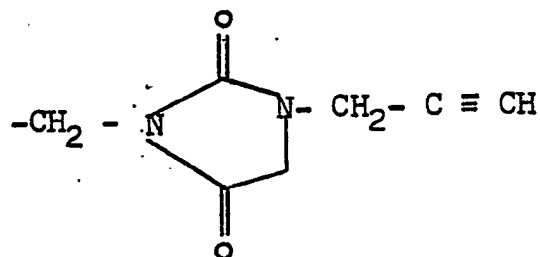


5 - soit un groupement



dans lequel les substituants R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et S/I sont tels que définis à la revendication 1,

- soit un groupement



10

et R est tel que défini à la revendication 1.

3) - Les composés de formule (I'), tels que définis à la revendication 1 ou 2, pour lesquels la double liaison a la géométrie Z.

15 4) - Les composés de formule (I'), tels que définis à l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, pour lesquels la copule

acide cyclopropane carboxylique est de structure 1R cis ou 1R trans.

5) - Les composés de formule (I'), tels que définis à la revendication 4, pour lesquels la copule acide cyclopropane carboxylique est de structure 1R cis.

5 6) - Les composés de formule (I'), tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour lesquels A représente un groupement α -cyano-3-phénoxy benzyle sous forme S, R ou RS.

10 7) - Les composés de formule (I'), tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour lesquels A représente un groupement 2-méthyl-4-oxo-3-(2-propényl) 2-cyclopentène-1-yle, sous forme S, R ou RS.

15 8) - Les composés de formule (I'), tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour lesquels R représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 18 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels.

9) - Les composés de formule (I'), tels que définis à la revendication 8, caractérisés en ce que R représente un radical alcoyle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène.

20 10) - Les composés de formule (I'), tels que définis à la revendication 9, caractérisés en ce que R est substitué par un ou plusieurs atomes de fluor.

25 11) - Les composés de formule (I'), tels que définis à la revendication 10, pour lesquels R représente un groupement CH_2CF_3 .

12) - L'un quelconque des composés de formule (I') dont les noms suivent :

- le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle,
- 30 - le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2-(1,1,1,3,3,3-hexafluoro) propoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle,
- le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α -éthynyl 3-phénoxy benzyle,
- 35 - le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS) cyano 6-phénoxy 2-pyridyl méthyle,

- le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2-fluoro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α-cyano 3-phénoxy benzyle,
 - le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (3-propargyl 2,5-dioxoimidazolidinyl) méthyle,
 - le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (1S) 2-méthyl 4-oxo 3-(2-propényl) 2-cyclopenten-1-yle.
- 10 13) - Procédé de préparation des composés de formule (I') tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on fait réagir un acide de formule (II)

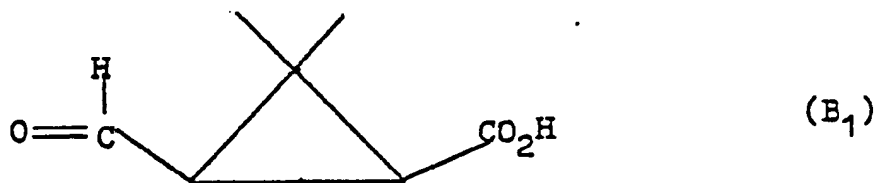


- dans laquelle R conserve la même signification que dans la revendication 1, ou un dérivé fonctionnel de cet acide, avec un alcool de formule (III)

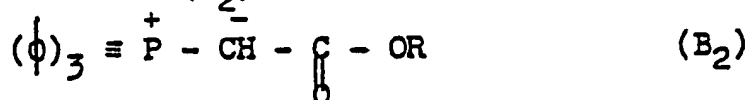


- dans laquelle A' conserve la même signification que dans la revendication 1, pour obtenir le composé de formule (I') correspondant.

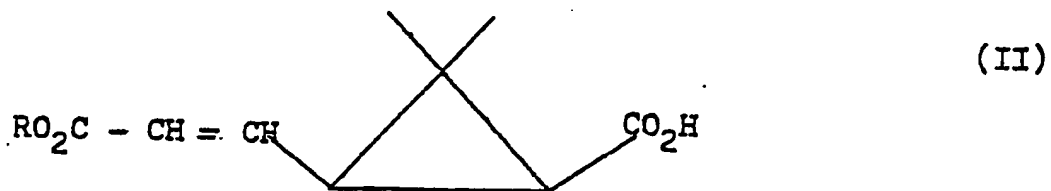
- 14) - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on prépare les composés de formule (II) en soumettant au sein d'un solvant organique, un composé de formule (B₁)



- 25 sous forme trans ou sous forme de lactone cis, à l'action d'un composé de formule (B₂)

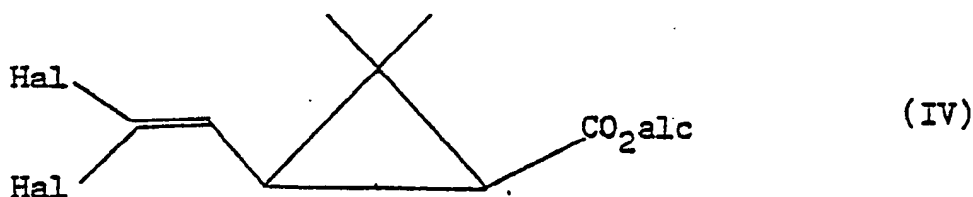


dans laquelle R conserve sa signification précédente, pour obtenir le composé de formule (II) correspondant



sous forme d'un mélange d'isomères E et Z, que l'on sépare, si désiré, en chacun des isomères.

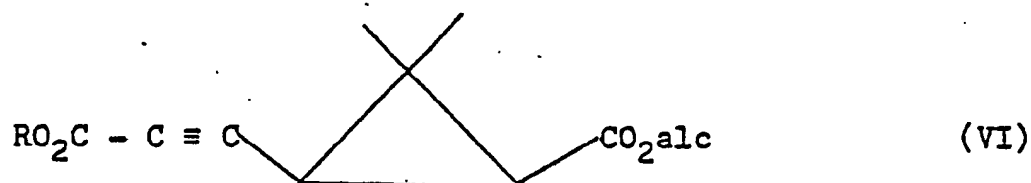
- 15) - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on prépare les composés de formule (II) en faisant réagir un composé de formule (IV)



- dans laquelle Hal représente un atome d'halogène et alc représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 20 atomes de carbone, dans un premier temps avec un agent alcalin capable d'arracher les atomes d'halogène, puis, dans un deuxième temps, soit avec un agent capable d'introduire le groupement carboxylique pour obtenir le composé de formule (V)



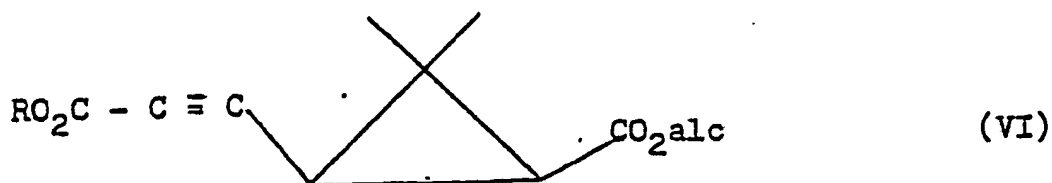
- 15 que l'on soumet à l'action d'un agent d'estérification pour obtenir le composé de formule (VI)



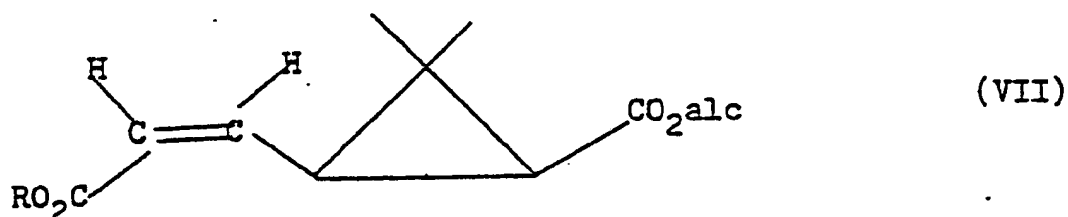
dans lequel R conserve la même signification que précédemment, - soit avec un dérivé de formule

- 20 $\text{Hal} - \text{CO}_2\text{R}$
dans laquelle Hal représente un atome d'halogène et R conserve sa signification précédente, pour obtenir directement le com-

posé de formule (VI)

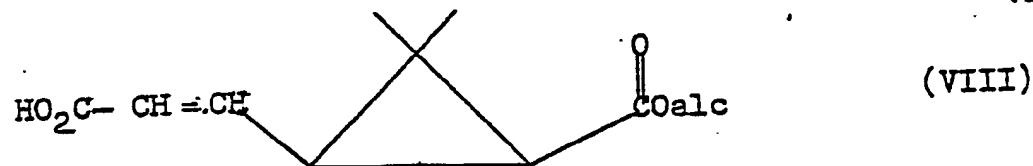


puis soumet le composé de formule (VI) à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée, pour obtenir le composé de formule 5 (VII)

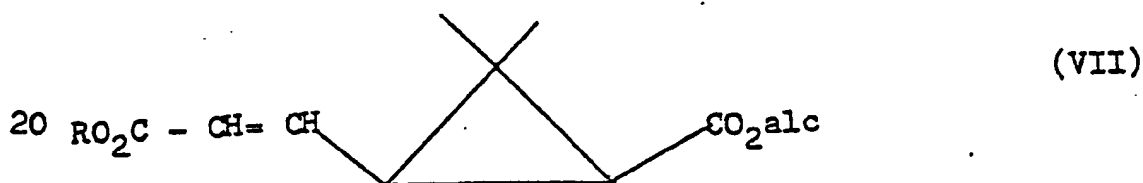


dans laquelle la double liaison a la géométrie Z, que l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrolyse acide capable de cliver sélectivement la fonction ester sur le carbone en 10 du cyclopropane, pour obtenir le composé de formule (II) correspondant.

16) - Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'on soumet d'abord le composé de formule (V) à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée pour obtenir le composé de formule (VIII)

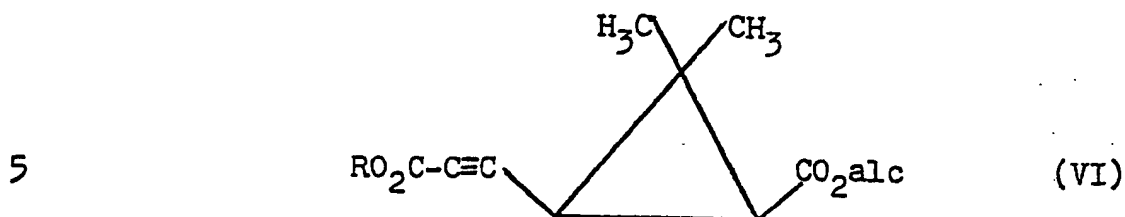


dans laquelle la double liaison a la géométrie Z, que l'on soumet à l'action d'un agent d'estérification, pour obtenir le composé de formule (VII) correspondant

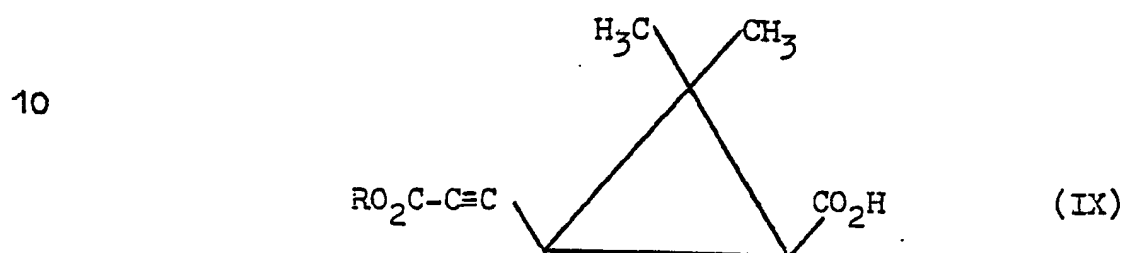


dans lequel R conserve sa signification précédente, puis poursuit la synthèse comme décrit à la revendication 15.

17) - Procédé selon les revendications 13 et 15, caractérisé en ce que l'on soumet un composé de formule (VI)



dans laquelle R et alc, sont définis comme aux revendications 13 et 15, à l'action d'un agent d'hydrolyse acide capable de cliver sélectivement la fonction ester en 1 du cyclopropane, pour obtenir le composé de formule (IX)

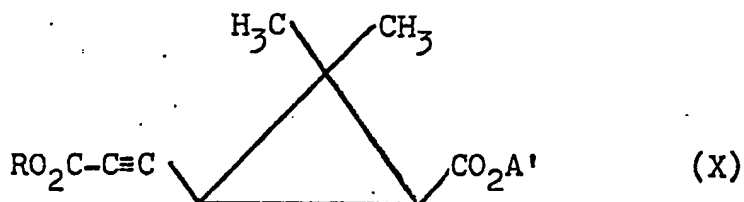


dans laquelle R est défini comme précédemment, que

- soit l'on soumet, le cas échéant sous forme d'un dérivé fonctionnel, à l'action d'un alcool de formule (III)



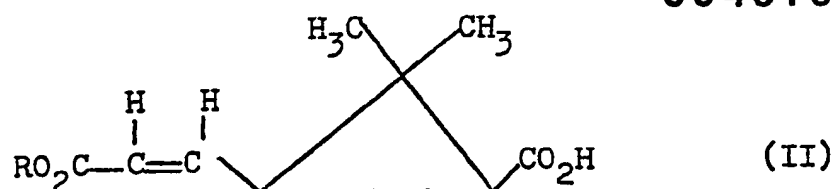
15 dans laquelle A' conserve la même signification qu'à la revendication 1, pour obtenir le composé de formule (X)



dans laquelle R et A' conservent la même signification que précédemment, que l'on soumet à l'action d'un agent d'hy-

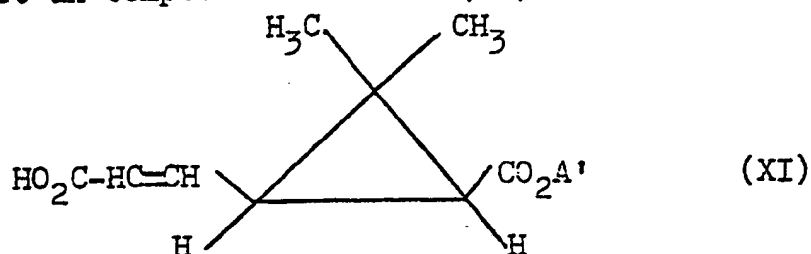
20 drogénéation ménagée, pour obtenir le composé de formule (I'),

- soit l'on soumet d'abord à l'action d'un agent d'hydrogénéation ménagée, pour obtenir le composé de formule (II)



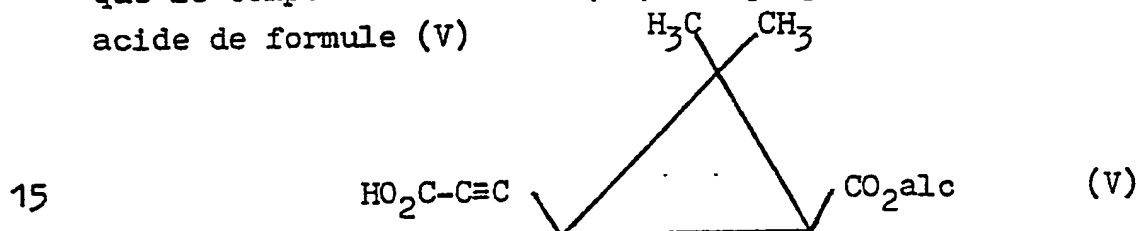
dans laquelle R est défini comme précédemment et la double liaison à la géométrie Z, puis, le cas échéant sous forme d'un dérivé fonctionnel, à l'action d'un alcool (III), pour
 5 obtenir le composé de formule (I').

18) - Procédé de préparation des composés de formule (I'), telle que définie à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on soumet un composé de formule (XI)

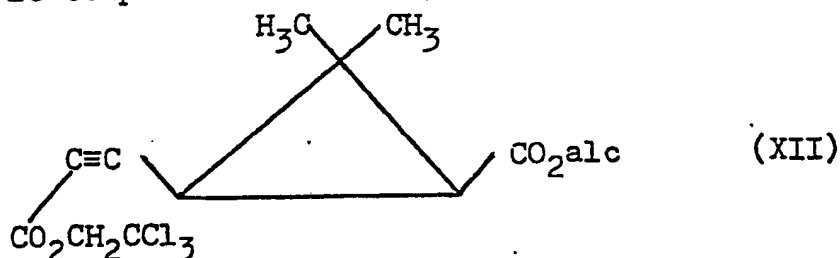


dans laquelle la double liaison a la géométrie Z, à l'action
 10 d'un agent d'estérification, pour obtenir le composé de formule (I') correspondant.

19) - Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le composé de formule (XI) est préparé en soumettant un acide de formule (V)

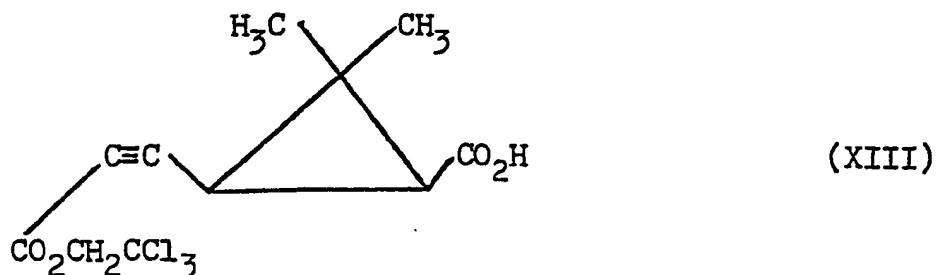


dans laquelle alc représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, à l'action du 2,2,2-trichloroéthanol pour obtenir le composé de formule (XII)



20 que l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrolyse acide pour

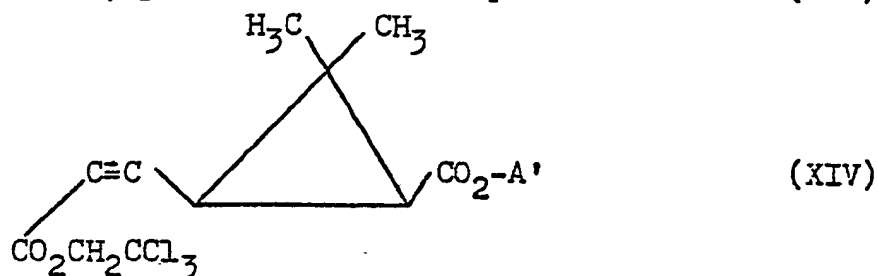
obtenir le composé de formule (XIII)



que l'on soumet à l'action d'un alcool de formule (III)

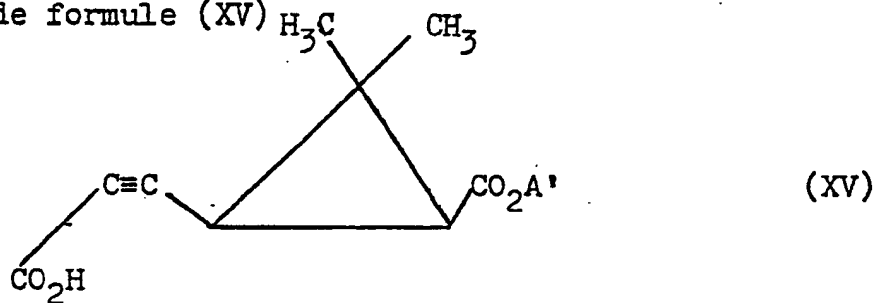


- 5 dans laquelle A' conserve la même signification que dans la revendication 1, pour obtenir le composé de formule (XIV)



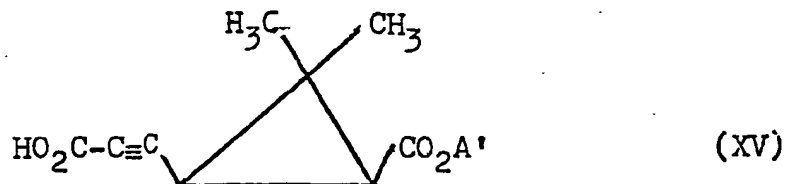
que l'on soumet à l'action d'un agent de clivage de la fonction ester porté par le carbone acétylénique pour obtenir le

- 10 composé de formule (XV)



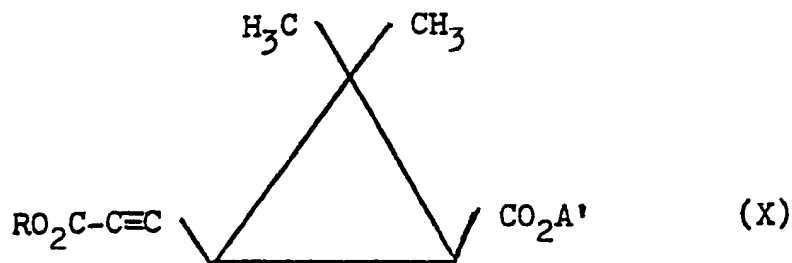
que l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée pour obtenir le composé de formule (XI).

- 20) - Procédé selon les revendications 18 et 19, caractérisé
15 en ce que l'on soumet un composé de formule (XV)



dans laquelle A' est défini comme à la revendication 1, à l'action d'un agent d'estérification, pour obtenir le composé

de formule (X)

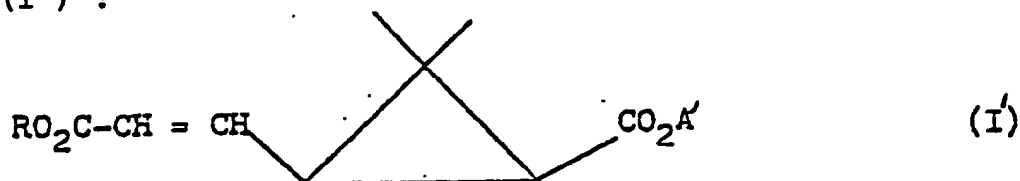


- dans laquelle R et A' sont définis comme à la revendication 1, que l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée, pour obtenir le composé de formule (I').
- 21) - Procédé de préparation des composés de formule (I'), dans laquelle R représente un radical alcoyle substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, selon lequel l'on prépare d'abord par un procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 20, des composés de formule (I') dans laquelle R représente un radical alcoyle substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy protégés, et caractérisé en ce que l'on soumet ces composés à l'action d'un agent d'hydrolyse acide.
- 22) - Application des composés de formule (I'), tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 12, à la lutte contre les parasites des végétaux, les parasites des locaux et les parasites des animaux à sang chaud.
- 23) - Les compositions destinées à la lutte contre les parasites des végétaux, les parasites des locaux et les parasites des animaux à sang chaud, caractérisées en ce qu'elles renferment comme principe actif au moins un des produits définis à l'une quelconque des revendications 1 à 12.
- 24) - Les compositions insecticides renfermant comme principe actif au moins l'un des produits définis à l'une quelconque des revendications 1 à 11.
- 25) - Les compositions insecticides renfermant comme principe actif au moins l'un des produits définis à la revendication 12.
- 26) - Les compositions destinées à l'alimentation animale renfermant comme principe actif au moins l'un des produits définis à l'une quelconque des revendications 1 à 12.
- 27) - Associations douées d'activité insecticide, acaricide ou nématocide, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active, d'une part un au moins des composés de formule générale (I'), et d'autre part, un au moins des esters

- pyréthrinoïdes choisis dans le groupe constitué par les esters d'alléthrolones, d'alcool 3,4,5,6-tétrahydrophtalimido méthyl-
lique, d'alcool 5-benzyl 3-furyl méthyl-lique, d'alcool 3-phéno-
xy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des
5 acides chrysanthémiques, par les esters d'alcool 5-benzyl 3-
furyl méthyl-lique des acides 2,2-diméthyl 3-(2-oxo 3-tétrahy-
drothiophénylidène méthyl) cyclopropane-1-carboxyliques, par
les esters d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano
3-phénoxy benzyliques des acides 2,2-diméthyl 3-(2,2-dichloro-
10 vinyl) cyclopropane-1-carboxyliques, par les esters d'alcools
 α -cyano 3-phénoxy benzyliques d'acides 2,2-diméthyl 3-(2,2-
dibromovinyl) cyclopropane -1-carboxyliques, par les esters
d'alcool 3-phénoxy benzylique des acides 2-parachlorophényl
2-isopropyl acétiques, par les esters d'alléthrolones, d'alcool
15 3,4,5,6-tétrahydrophtalimido méthyl-lique, d'alcool 5-benzyl 3-
furyl méthyl-lique, d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools
 α -cyano 3-phénoxy benzyliques des acides 2,2-diméthyl 3-(1,2,
2,2-tétrahaloéthyl) cyclopropane -1-carboxyliques, dans lesquels
"halo" représente un atome de fluor, de chlore ou de brome,
20 étant entendu que les composés (I') peuvent exister sous
toutes leurs formes stéréoisomères possibles, de même que les
copules acides et alcools des esters pyréthrinoïdes ci-dessus.
28) - A titre de médicaments, les composés définis à l'une quel-
conque des revendications 1 à 12.
- 25 29) - Les compositions pharmaceutiques renfermant comme prin-
cipe actif, l'un au moins des médicaments définis à la reven-
dication 28.
- 30) - A titre de produits intermédiaires nécessaires à la
préparation des composés de formule (I') tels que définis à
30 la revendication 1, les composés de formule (II), (VI) et
(VII), définis à la revendication 13 et à la revendication 15.
- 31) - A titre de produits intermédiaires nécessaires à la pré-
paration des composés de formule (I') tels que définis à la
revendication 1, les composés de formule (IX) et (X), définis
35 à la revendication 17.

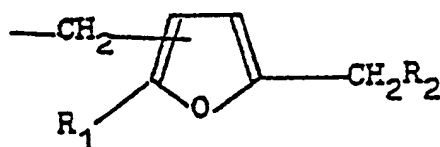
Revendications :

- 1) - Procédé pour préparer sous toutes les formes isomères possibles ou sous forme de mélanges, les composés de formule (I') :

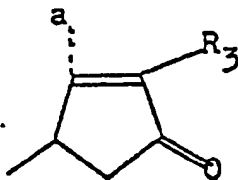


5 dans laquelle A' représente

- soit un radical alcoyle renfermant de 1 à 18 atomes de carbone,
- soit un radical benzyle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par les
- 10 radicaux alcoyles comportant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alcényles comportant de 2 à 6 atomes de carbone, les radicaux alcényloxy comportant de 2 à 6 atomes de carbone, les radicaux alcadiényles comportant de 4 à 8 atomes
- 15 logène,
- soit un groupement



- dans lequel le substituant R₁ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et le substituant R₂ un aryle
- 20 monocyclique ou un groupement -CH₂-C ≡ CH et notamment un groupement 5-benzyl 3-furyl méthyle,
- soit un groupement

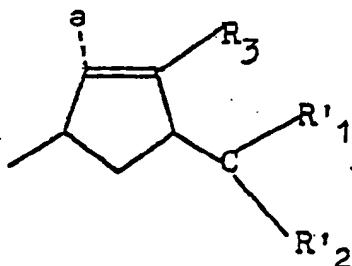


- dans lequel a représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et R₃ représente un radical organique aliphatique comportant de 2 à 6 atomes de carbones et une ou
- 25

plusieurs insaturations carbone-carbone et notamment le radical
 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$,
 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,

- soit un groupement

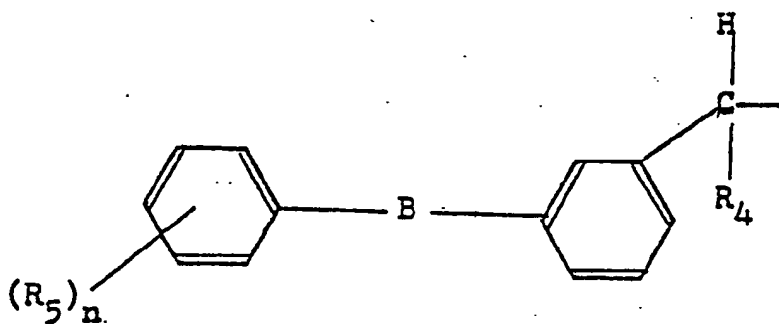
5



dans lequel a représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_3 conserve la même signification que précédemment, R'_1 et R'_2 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alcoyle ren-
 10 fermant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical aryle comportant de 6 à 10 atomes de carbone, un groupement alcoyl-
 oxy-carbonyl comportant de 2 à 5 atomes de carbone, ou un groupement cyano,

- soit un groupement

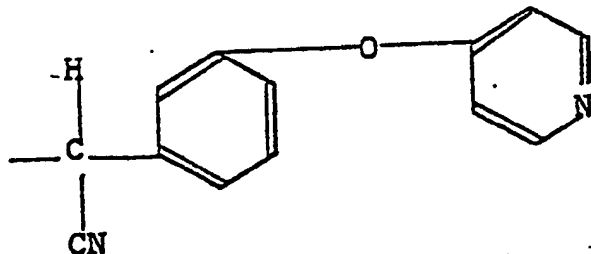
15



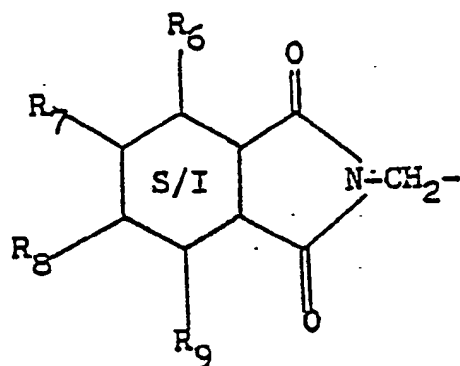
dans lequel B représente un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement

$\text{O}=\text{C}-$ ou $-\text{CH}_2-$ et R_4 représente un atome d'hydrogène, un radical $-\text{C}\equiv\text{N}$, un radical méthyle, un radical $-\text{CONH}_2$, un radical $-\text{CSNH}_2$ ou un radical $-\text{C}\equiv\text{CH}$, R_5 représente un atome d'halogène ou un radical méthyle et n représente un nombre égal à 0, 1 ou 2, et notamment le groupement 3-phénoxy benzyle, α -cyano 3-phénoxy benzyle, α -éthynyl 3-phénoxy benzyle, 3-benzoyl benzyle, 1-(3-phénoxy phényl) éthyle ou α -thioamido
 20 3-phénoxy benzyle,

- soit un groupement



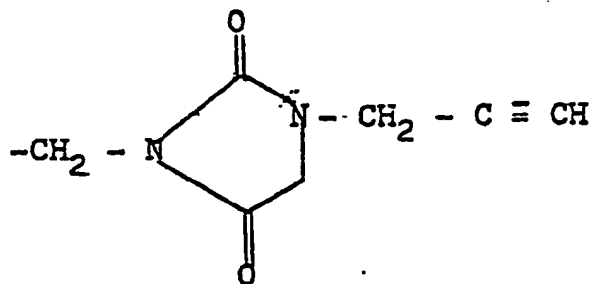
- soit un groupement



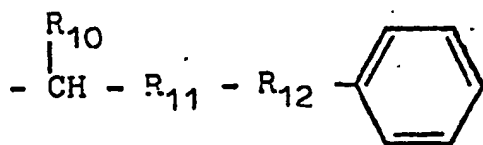
5 dans lequel les substituants R_6 , R_7 , R_8 , R_9 représentent un atome d'hydrogène, un atome de chlore, ou un radical méthyle et dans lequel S/I symbolise un cycle aromatique ou un cycle analogue dihydro ou tétrahydro,

- soit un groupement

10

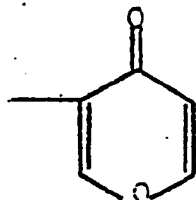


- soit un groupement

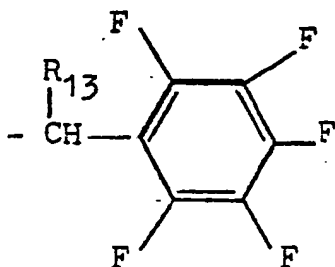


dans lequel R_{10} représente un atome d'hydrogène ou un radical CN, R_{12} représente un radical $-\text{CH}_2-$ ou un atome d'oxygène, R_{11} représente un radical thiazolyle ou thiadiazolyle dont la liaison avec $-\text{CH}-$ peut se trouver à l'une quelconque des

- 5 positions disponibles, R_{12} étant lié à R_{11} par l'atome de carbone compris entre l'atome de soufre et un atome d'azote,
 - soit un groupement



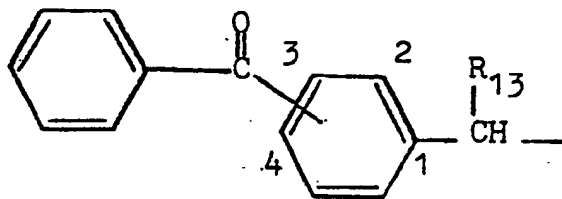
- soit un groupement



10

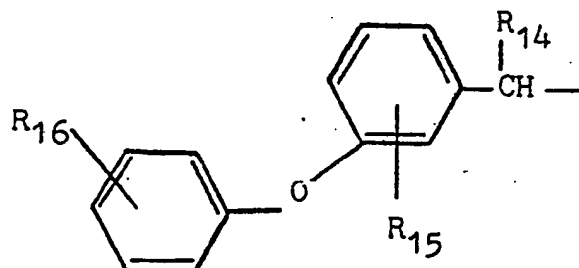
dans lequel R_{13} représente un atome d'hydrogène ou un radical CN,

- soit un groupement



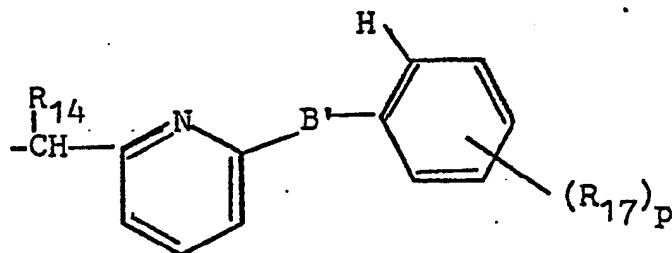
- 15 dans lequel R_{13} est défini comme ci-dessus, et le radical benzoyle est en position 3 ou 4,

- soit un groupement

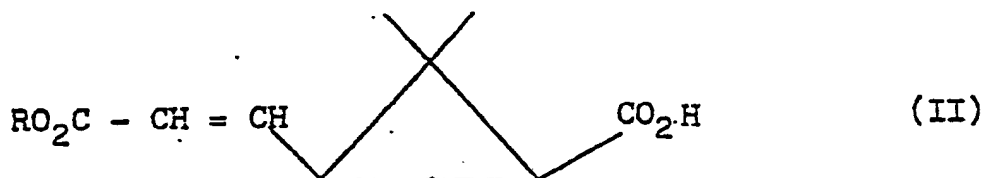


dans lequel R_{14} représente un atome d'hydrogène, un radical

méthyle, éthynyle ou cyano et R_{15} et R_{16} , différents, représentent un atome d'hydrogène, de fluor ou de brome,
 - soit un groupement



- 5 dans lequel R_{14} est défini comme ci-dessus, chacun des R_{17} représente indépendamment un groupement alcoyle renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoxy renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoylthio renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, alcoyl sulfonyl renfermant de 1 à 4 atomes de carbone, trifluorométhyl, 3,4-méthylène dioxy, chloro,
 10 fluoro ou bromo, p représente un nombre égal à 0, 1 ou 2 et B' représente un atome d'oxygène ou un atome de soufre et R représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 18 atomes de carbone substitué par un ou plusieurs groupements
 15 fonctionnels identiques ou différents, ou un groupement aryle, renfermant de 6 à 14 atomes de carbone éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels identiques ou différents, ou un radical hétérocyclique éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels
 20 identiques ou différents, composés dans lesquels la double liaison a la géométrie Z ou E, caractérisé en ce que l'on fait réagir un acide de formule (II) :

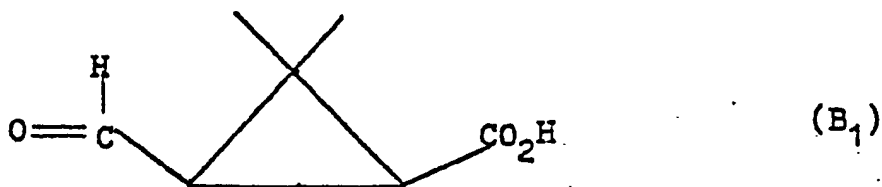


- 25 dans laquelle R conserve la même signification que précédemment, ou un dérivé fonctionnel de cet acide, avec un alcool de formule (III)

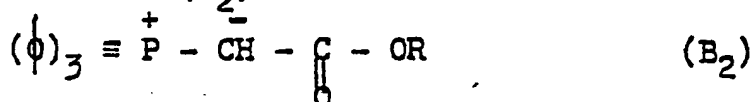


dans laquelle A' conserve la même signification que précédemment pour obtenir le composé de formule (I') correspondant..

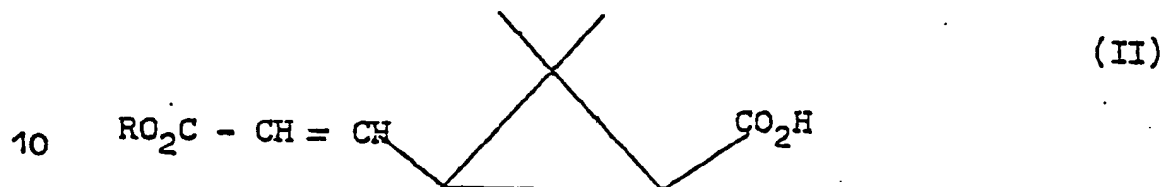
2) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare les composés de formule (II) en faisant réagir au sein d'un solvant organique, un composé de formule (B₁)



5 sous forme trans ou sous forme de lactone cis, à l'action d'un composé de formule (B₂)

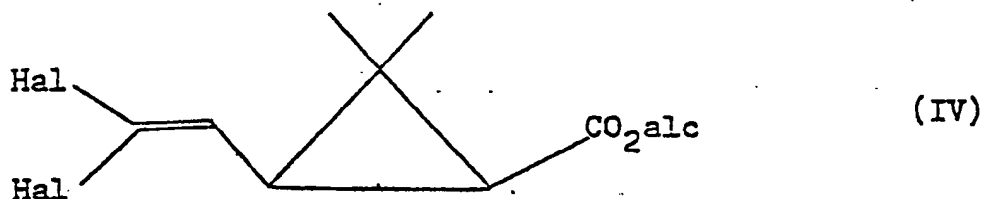


dans laquelle R conserve sa signification précédente, pour obtenir le composé de formule (II) correspondant

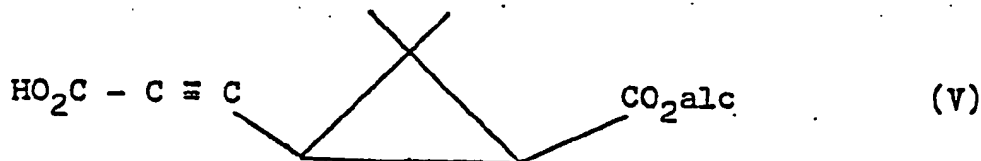


sous forme d'un mélange d'isomères E et Z, que l'on sépare, si désiré, en chacun des isomères.

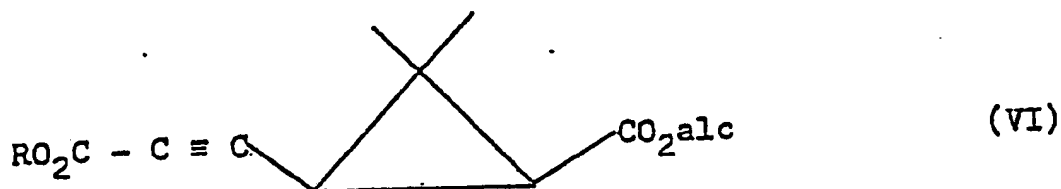
3) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on prépare les composés de formule (II) en faisant réagir un composé de formule (IV)



dans laquelle Hal représente un atome d'halogène et alc représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 20 atomes de carbone, dans un premier temps avec un agent alcalin capable d'arracher les atomes d'halogène, puis, dans un deuxième temps, soit avec un agent capable d'introduire le groupement carboxylique pour obtenir le composé de formule (V)



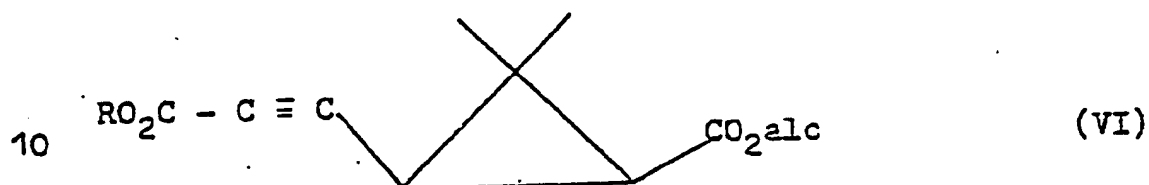
que l'on soumet à l'action d'un agent d'estérification pour obtenir le composé de formule (VI)



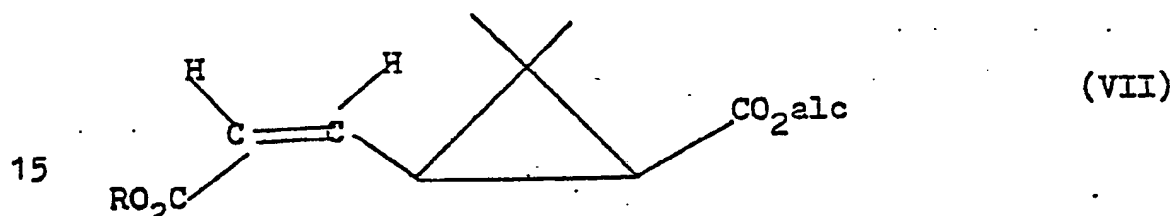
dans lequel R conserve la même signification que précédemment,
5 - soit avec un dérivé de formule



dans laquelle Hal représente un atome d'halogène et R conserve sa signification précédente, pour obtenir directement le composé de formule (VI)

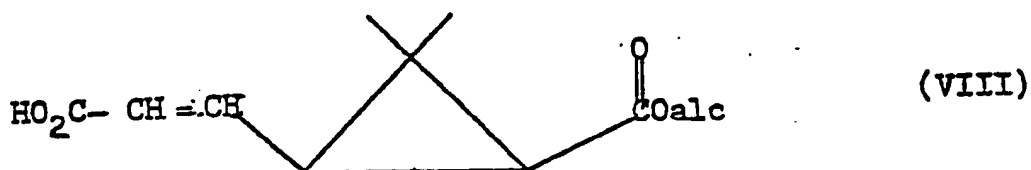


puis soumet le composé de formule (VI) à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée, pour obtenir le composé de formule (VII)

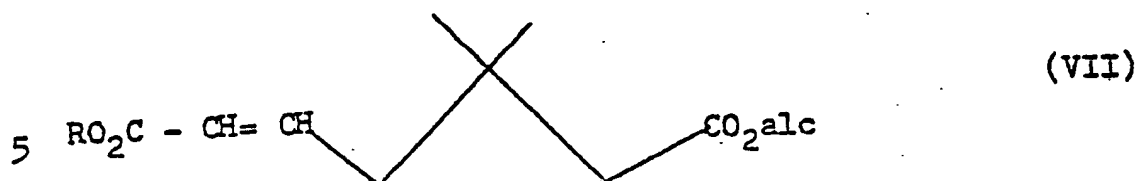


dans laquelle la double liaison a la géométrie Z, que l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrolyse acide capable de cliver sélectivement la fonction ester sur le carbone en 1 du cyclopropane, pour obtenir le composé de formule (II)
20 correspondant.

4) - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on soumet d'abord le composé de formule (V) à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée pour obtenir le composé de formule (VIII)

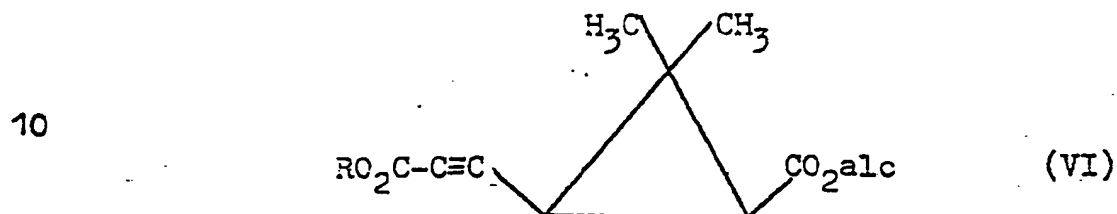


dans laquelle la double liaison a la géométrie Z, que l'on soumet à l'action d'un agent d'estérification, pour obtenir le composé de formule (VII) correspondant

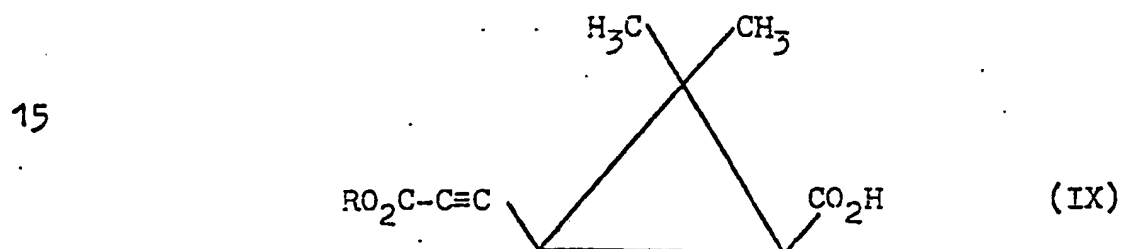


dans lequel R conserve sa signification précédente, puis poursuit la synthèse comme décrit à la revendication 3.

5) - Procédé selon les revendications 1 et 3, caractérisé en ce que l'on soumet un composé de formule (VI)



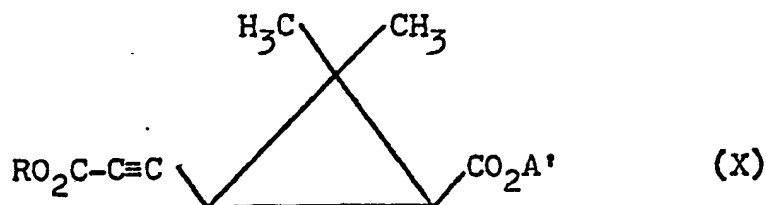
dans laquelle R et alc, sont définis comme aux revendications 1 et 3, à l'action d'un agent d'hydrolyse acide capable de cliver sélectivement la fonction ester en 1 du cyclopropane, pour obtenir le composé de formule (IX)



dans laquelle R est défini comme précédemment, que
- soit l'on soumet, le cas échéant sous forme d'un dérivé fonctionnel, à l'action d'un alcool de formule (III)

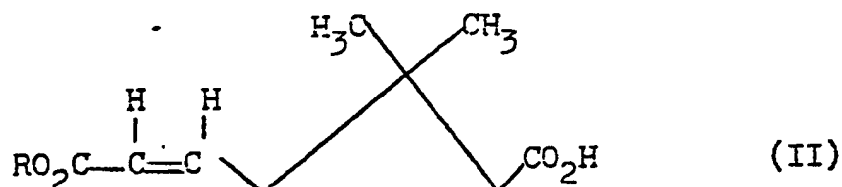


20 dans laquelle A' conserve la même signification qu'à la revendication 1, pour obtenir le composé de formule (X)



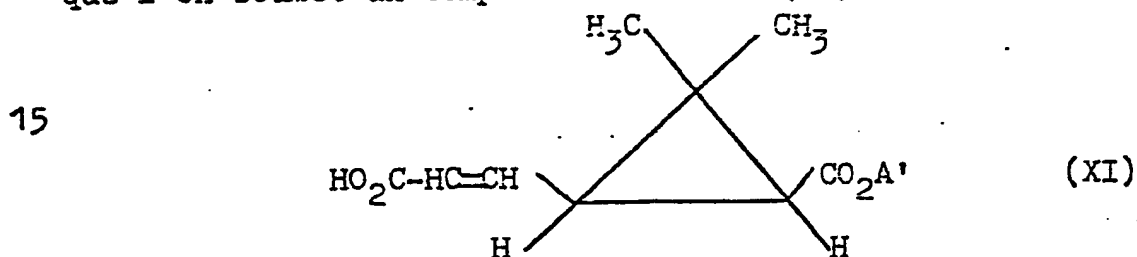
dans laquelle R et A' conservent la même signification que précédemment, que l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée, pour obtenir le composé de formule (I'),

- 5 - soit l'on soumet d'abord à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée, pour obtenir le composé de formule (II)



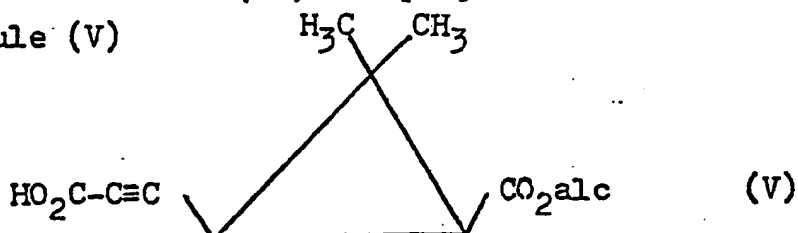
- dans laquelle R est défini comme précédemment et la double liaison à la géométrie Z, puis, le cas échéant sous forme
10 d'un dérivé fonctionnel, à l'action d'un alcool (III), pour obtenir le composé de formule (I').

- 6) - Procédé de préparation des composés de formule (I'), telle que définie à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on soumet un composé de formule (XI)

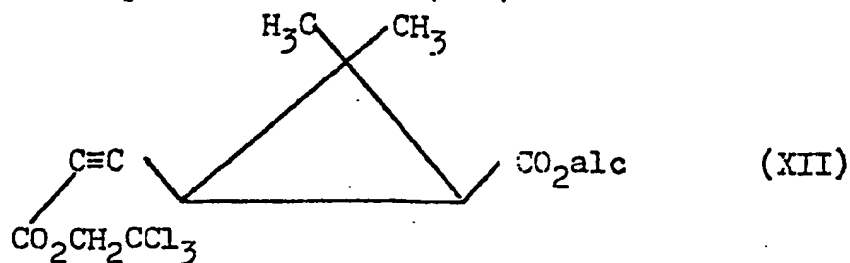


dans laquelle la double liaison a la géométrie Z, à l'action d'un agent d'estérification, pour obtenir le composé de formule (I') correspondant.

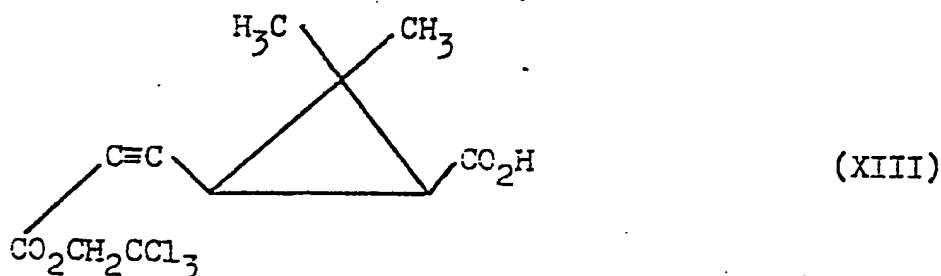
- 7) - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce
20 que le composé de formule (XI) est préparé en soumettant un acide de formule (V)



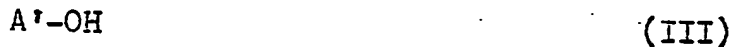
dans laquelle alc représente un radical alcoyle renfermant de 1 à 8 atomes de carbone, à l'action du 2,2,2-trichloroéthanol pour obtenir le composé de formule (XII)



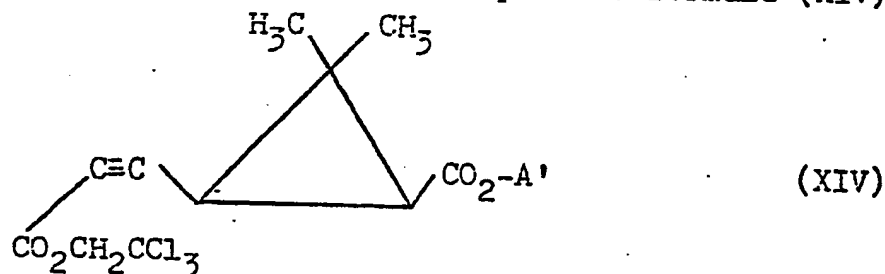
5 que l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrolyse acide pour obtenir le composé de formule (XIII)



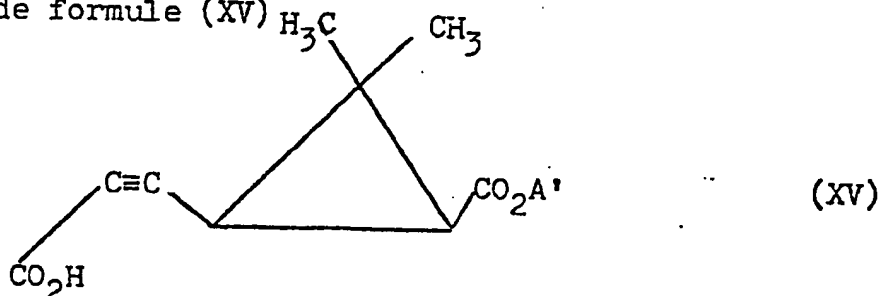
que l'on soumet à l'action d'un alcool de formule (III)



10 dans laquelle A' conserve la même signification que dans la revendication 1, pour obtenir le composé de formule (XIV)

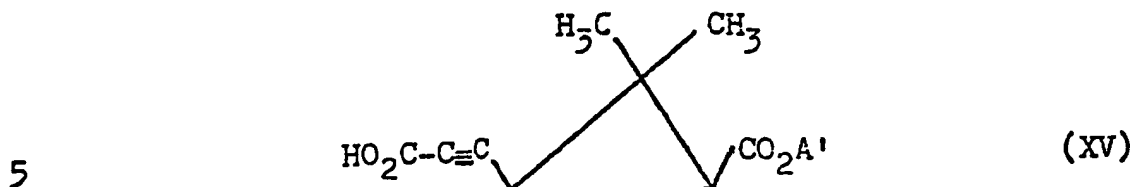


que l'on soumet à l'action d'un agent de clivage de la fonction ester porté par le carbone acétylénique pour obtenir le composé de formule (XV)

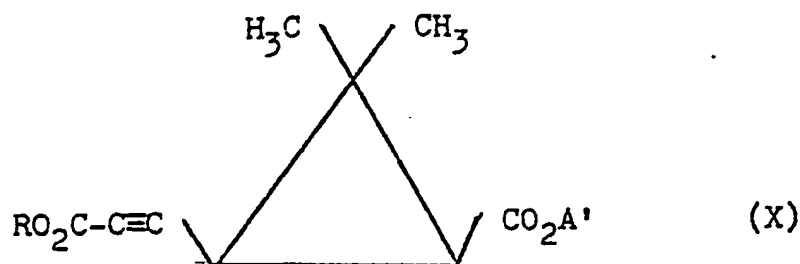


que l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée pour obtenir le composé de formule (XI).

8) - Procédé selon les revendications 6 et 7, caractérisé en ce que l'on soumet un composé de formule (XV)



dans laquelle A' est défini comme à la revendication 1, à l'action d'un agent d'estérification, pour obtenir le composé de formule (X)



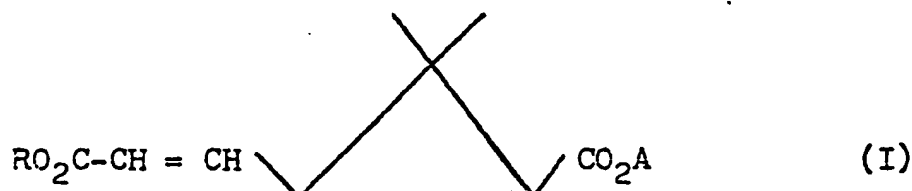
10 dans laquelle R et A' sont définis comme à la revendication 1, que l'on soumet à l'action d'un agent d'hydrogénation ménagée, pour obtenir le composé de formule (I').

9) - Procédé de préparation des composés de formule (I'), dans laquelle R représente un radical alcoyle substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, selon lequel l'on prépare d'abord par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, des composés de formule (I') dans laquelle R représente un radical alcoyle substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy protégés, et caractérisé en ce que l'on sou-

15

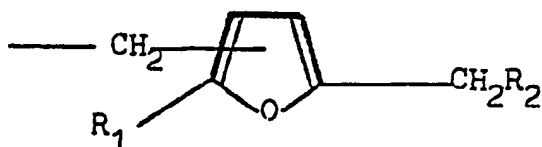
20 met ces composés à l'action d'un agent d'hydrolyse acide.

10) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour préparer sous toutes les formes stéréoisomères possibles ou sous forme de mélanges, les composés de formule (I'), tels que définis à la revendication 1, répondant à la formule (I) :



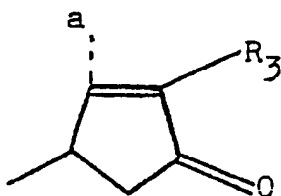
dans laquelle A représente

- soit un radical alcoyle renfermant de 1 à 18 atomes de carbone,
- soit un radical benzyle éventuellement substitué tel que défini à la revendication 1,
- soit un groupement



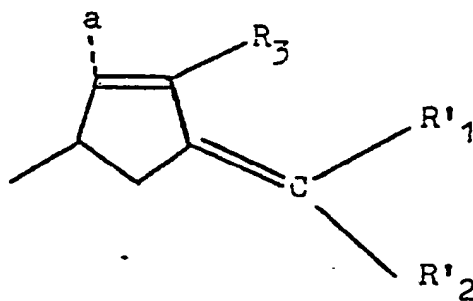
dans lequel les substituants R_1 et R_2 sont tels que définis à la revendication 1,

- 10- soit un groupement



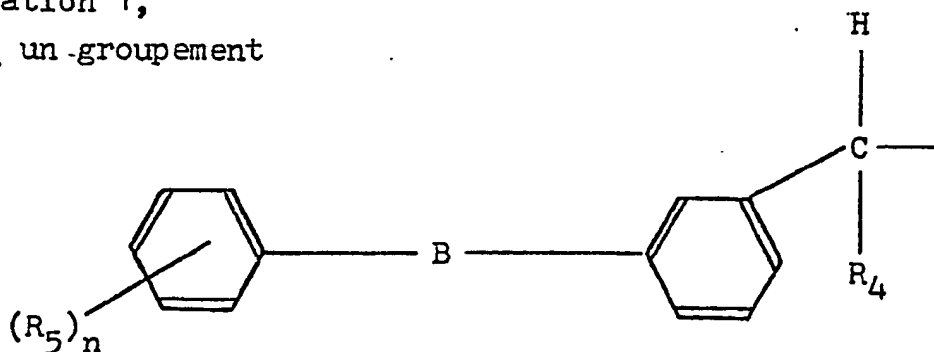
dans lequel a et R_3 sont tels que définis à la revendication 1,

- soit un groupement



15 dans lequel a , R'_1 , R'_2 et R_3 sont tels que définis à la revendication 1,

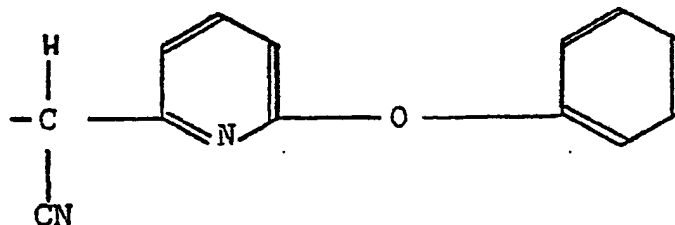
- soit un groupement



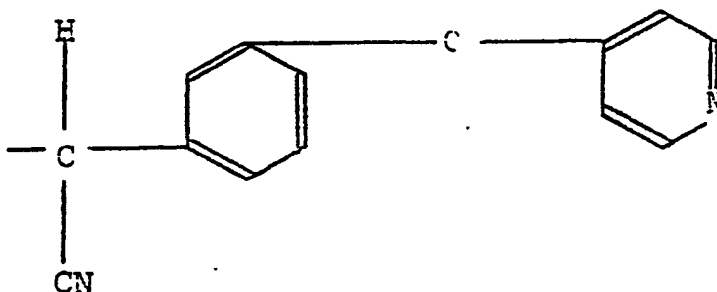
dans lequel B représente un atome d'oxygène, un groupement

20 -C(=O)- ou $\text{-CH}_2\text{-}$, R_4 est tel que défini à la revendication 1,

R_5 représente un atome de chlore ou un radical méthyle et n représente un nombre égal à 0, 1 ou 2, et notamment le groupement 3-phénoxy benzyle, α -cyano 3-phénoxy benzyle ou α -éthynyl 3-phénoxy benzyle,
 5 - soit un groupement

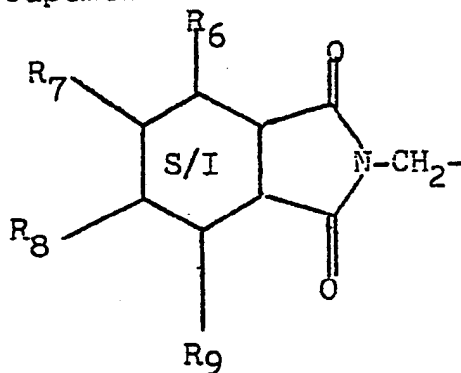


- soit un groupement



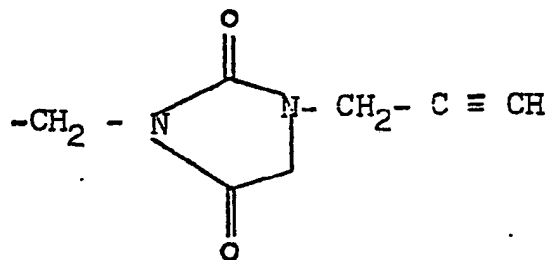
- soit un groupement

10



dans lequel les substituants R_6 , R_7 , R_8 , R_9 et S/I sont tels que définis à la revendication 1,

- soit un groupement



15 et R est tel que défini à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise au départ des composés de formule III, XI ou XV dans lesquelles A' a les valeurs de A indiquées précédem-

ment.

- 11) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise au départ un composé de formule II dans laquelle la double liaison a la géométrie Z.
- 5 12) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on utilise au départ des composés dans lesquels la copule acide cyclopropanique est de structure 1R cis ou 1R trans.
- 13) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on utilise au départ des composés de
10 formule III, XI ou XV dans lesquelles A' représente un groupement α -cyano 3-phénoxybenzyle sous forme S, R ou RS ou un groupement 2-méthyl 4-oxo 3-(2-propényl) 2-cyclopentén-1-yle, sous forme S, R ou RS.
- 15 14) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que l'on utilise au départ des composés de formule II, B₂, VI ou des agents d'estérification comportant un groupement R qui est un radical alcoyle renfermant de 1 à 18
20 atomes de carbone, substitué par un ou plusieurs groupements fonctionnels.
- 15) - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que R représente un radical alcoyle substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène.
- 16) - Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que
25 R est substitué par un ou plusieurs atomes de fluor.
- 17) - Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que R représente un groupement -CH₂-CF₃.
- 18) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, 10 à 12 et 14 à 16, caractérisé en ce que l'on prépare l'un
30 quelconque des composés de formule (I') dont les noms suivent :
- le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 3-oxo 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle,
 - le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2-(1,1,1,3,3,3-hexa-
35 fluoro) propoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle,
 - le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (R) α -éthynyl 3-phénoxy benzyle,
 - 40 - le (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (RS) cyano 6-phénoxy

- 2-pyridyl méthyle,
- 1e (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2-fluoro éthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (S) α -cyano 3-phénoxy benzyle,
 - 5 - 1e (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (3-propargyl 2,5-dioxoimidazolidinyl) méthyle,
 - 1e (1R cis) 2,2-diméthyl 3/(Z) 3-oxo 3-(2,2,2-trifluoroéthoxy) 1-propényl/ cyclopropane carboxylate de (1S) 2-méthyl 4-oxo
 - 10 3-(2-propényl) 2-cyclopenten-1-yle.
- 19) - Application des composés de formule (I'), tels que définis à la revendication 1, à la lutte contre les parasites des végétaux, les parasites des locaux et les parasites des animaux à sang chaud.
- 15 20) - Les compositions destinées à la lutte contre les parasites des végétaux, les parasites des locaux et les parasites des animaux à sang chaud, caractérisées en ce qu'elles renferment comme principe actif au moins un des produits définis à la revendication 1.
- 20 21) - Les compositions insecticides renfermant comme principe actif au moins l'un des produits définis à la revendication 1.
- 22) - Les compositions insecticides renfermant comme principe actif au moins l'un des produits définis à la revendication 18.
- 23) - Les compositions destinées à l'alimentation animale renfermant comme principe actif au moins l'un des produits définis
- 25 à la revendication 1.
- 24) - Compositions douées d'activité insecticide, acaricide ou nématocide, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active, d'une part un au moins des composés de
- 30 formule générale (I'), et d'autre part, un au moins des esters pyréthrinoïdes choisis dans le groupe constitué par les esters d'alléthrolones, d'alcool 3,4,5,6-tétrahydrophthalimido méthyl-lique, d'alcool 5-benzyl 3-furyl méthyl-lique, d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des
- 35 acides chrysanthémiques, par les esters d'alcool 5-benzyl 3-furyl méthyl-lique des acides 2,2-diméthyl 3-(2-oxo 3-tétrahydrothiophénylidène méthyl) cyclopropane-1-carboxyliques, par les esters d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des acides 2,2-diméthyl 3-(2,2-dichloro-

- vinyl) cyclopropane-1-carboxyliques, par les esters d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques d'acides 2,2-diméthyl 3-(2,2-dibromovinyl) cyclopropane -1-carboxyliques, par les esters d'alcool 3-phénoxy benzylique des acides 2-parachlorophényl
- 5 2-isopropyl acétiques, par les esters d'alléthrolones, d'alcool 3,4,5,6-tétrahydrophtalimido méthylique, d'alcool 5-benzyl 3-furyl méthylique, d'alcool 3-phénoxy benzylique et d'alcools α -cyano 3-phénoxy benzyliques des acides 2,2-diméthyl 3-(1,2,2,2-tétrahaloéthyl) cyclopropane -1-carboxyliques, dans lesquels
- 10 "halo" représente un atome de fluor, de chlore ou de brome, étant entendu que les composés (I') peuvent exister sous toutes leurs formes stéréoisomères possibles, de même que les copules acides et alcools des esters pyréthrinoïdes ci-dessus.
- 25) - Compositions selon l'une quelconque des revendications
- 15 19 à 23, caractérisées en ce que les composés de formule (I') répondent à la formule (I) telle que définie à la revendication 10.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.